

SÉRIE A, N° 1734

N° D'ORDRE :

2600

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. MICHEL

Licencié ès Sciences Physiques, Ingénieur I. C. L.,
Boursier de Recherches.

1^{re} THÈSE. — PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE QUELQUES SOLUTIONS
SOLIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **9 JUIL 1937** devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON..... *Président.*

M. GUICHARD..... }
E. DARMOIS..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

SÉRIE A, N° 1734

N° D'ORDRE :

2600

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. MICHEL

Licencié ès Sciences Physiques, Ingénieur I. C. L.
Boursier de Recherches.

1^{re} THÈSE. — PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE QUELQUES SOLUTIONS
SOLIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1937** devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON..... *Président.*

M. GUICHARD.....
E. DARMOIS..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	H. LEBESGUE.	FREUNDLER.	MARCHIS.
	A. FERNBACH.	AUGER.	VESSIOT.
	Émile PICARD.	BLAISE.	PORTIER.
	Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	MOLLIARD.
	GUILLET.	LESPIEAU.	LAPIQUE.
	PÉCHARD.		

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	ROBERT-LÉVY.....	T Physiologie comparée.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles FABRY....	T Enseignement de Physique.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique - physique et expérimentale.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSCQ.....	T Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
G. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRÈS.....	Mécan. théor. des fluides
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
M. JAVILLIER....	Chimie biologique.	LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MON PÈRE

A MA MÈRE

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MONSIEUR GEORGES CHAUDRON
Professeur à la Faculté des Sciences de Lille,
Directeur de l'Institut de Chimie appliquée.

Respectueuse et profonde gratitude.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE QUELQUES SOLUTIONS SOLIDES

Par A. MICHEL

INTRODUCTION

On sait que l'analyse thermomagnétique a déjà permis la découverte d'un certain nombre de faits nouveaux dans le domaine des composés du fer. Deux corps particulièrement intéressants, le sesquioxyde de fer cubique et le sulfure ferreux, restaient à étudier : en effet malgré le nombre et l'importance des travaux qu'ils avaient suscités, il apparaissait que bien des points étaient encore obscurs et que des contradictions gênantes existaient entre les résultats des différents auteurs.

Ces deux corps possèdent, comme nous le montrons, la remarquable propriété de dissoudre d'autres éléments ou composés : il en résulte des modifications plus ou moins importantes, faciles à étudier par l'analyse thermomagnétique. Un certain nombre d'observations ont permis de saisir des relations étroites entre la structure et le ferromagnétisme.

Avant toute autre étude, il fallait mieux connaître les caractères des courbes thermomagnétiques et en particulier préciser la nature et les conditions d'apparition des phénomènes d'aimantation à chaud. Cette mise au point a permis d'autre part de déterminer l'influence de la cristallisation sur la forme des courbes aimantation-température. L'état

cristallin parfait est indispensable pour qu'on observe une loi normale de variation de l'aimantation avec la température.

Dans le cas des solutions solides intermétalliques, on peut se faire une idée assez simple de leur structure : les unes se forment par substitution aux nœuds du réseau, les autres seraient dues à une insertion dans les espaces interatomiques. Il semble que notre étude conduit à des résultats analogues. Les solutions solides des métaux et métalloïdes dans le sulfure de fer semblent prendre naissance par insertion. Au contraire, les solutions solides entre oxydes de fer se formeraient par substitution.

Le sesquioxyde cubique ne semblait pas pouvoir être étudié d'une façon très approfondie, en raison de sa grande instabilité. La mise en solution solide de certains ferrites le stabilise et ces oxydes possèdent un véritable point de Curie. En étudiant la variation de la température de cette anomalie en fonction de la composition, nous avons pu établir un fait extrêmement curieux, à savoir que l'oxyde cubique présente le même point de Curie que la variété rhomboédrique; cet oxyde montre lors de cette transformation magnétique, une anomalie de volume, comme les autres ferromagnétiques.

On peut, par attaque chimique, enlever du réseau du sesquioxyde cubique le corps stabilisant tout en conservant l'aimantation, le paramètre et le point de Curie initiaux; ce n'est que par recuit que le réseau reprend les propriétés correspondant à sa nouvelle composition. On a là une preuve extrêmement nette de l'influence sur le ferromagnétisme des distances interatomiques.

Nos recherches sur le système $\text{FeS} - \text{S}$ nous ont permis, d'une part, d'établir les relations qui unissent le sulfure ferreux et les pyrrhotines, et, d'autre part, de mettre en évidence l'existence des solutions solides $\text{FeS} - \text{Fe}$.

Les pyrrhotines, solutions solides de soufre dans le sulfure ferreux, ont pu être étudiées facilement, puisque nous avons

su obtenir, à l'état pur, la forme recuite, stable et la forme trempée, instable.

Il nous est apparu, à la suite de ces études, qu'il n'était pas trop téméraire de discuter les différentes théories qui ont été proposées pour interpréter les mécanismes de formation des solutions solides.

Notre travail se divise ainsi en trois parties :

CHAPITRE PREMIER. — Effet de l'aimantation à chaud et de la cristallisation sur l'allure des courbes thermomagnétiques.

CHAPITRE II. — Etude des solutions solides d'oxydes de fer.

CHAPITRE III. — Le sulfure ferreux et ses solutions solides.

Nous prions M. Georges Chaudron, professeur à la Faculté des Sciences de Lille, Directeur de l'Institut de Chimie Appliquée, de bien vouloir agréer la sincère et déférente expression de notre vive et profonde gratitude, non seulement pour l'orientation qu'il a donnée à nos recherches et les conseils qu'il nous a prodigués, mais aussi pour l'intérêt constant qu'il nous a témoigné.

Nous voudrions également remercier nos camarades des Laboratoires de Recherches de l'Institut de Chimie de Lille, MM. Bénard, Moreau, Le Clerc et Faivre avec qui, au cours des cinq dernières années consacrées à la préparation de notre thèse, nous avons échangé nos idées et bien souvent collaboré.

CHAPITRE PREMIER

EFFET DE L'AIMANTATION A CHAUD ET DE LA CRISTALLISATION SUR L'ALLURE DES COURBES THERMOMAGNÉTIQUES

La courbe thermomagnétique d'un ferromagnétique pris à l'état de poudre qui ne peut, dans les conditions de l'analyse, subir une transformation chimique, n'est pas toujours réversible et ne présente pas en général l'allure parabolique, représentation normale des variations de l'aimantation en fonction de la température. Des phénomènes qui, comme nous allons le montrer, sont d'origine purement physique — l'aimantation à chaud et l'effet de cristallisation — peuvent modifier l'aspect ordinaire de la courbe.

Nous avons examiné la nature de ces phénomènes, précisé leurs conditions d'apparition et déterminé leur influence sur la forme des courbes thermomagnétiques.

I. — AIMANTATION A CHAUD

Les conséquences du chauffage dans un champ magnétique se traduisent sur les courbes thermomagnétiques par les anomalies suivantes :

a) A partir d'une certaine température, l'aimantation croît brusquement : c'est ce que nous avons appelé le phénomène d'aimantation à chaud ;

b) Sur la courbe de refroidissement, on observe dans un certain nombre de cas, des anomalies négatives, c'est-à-dire que l'aimantation prend une valeur inférieure à celle que donnerait la courbe normale parabolique ;

c) Par suite de l'aimantation à chaud, le corps se trouve parfois posséder après un cycle une aimantation anormalement grande : c'est l'aimantation rémanente prise à chaud à la température T et dans le champ H .

Berson (1) signale déjà que l'intensité d'aimantation du nickel augmente par chauffage et refroidissement dans un champ constant. Melloni (2), Folgheraiter (3), Mercanton (4), Chevallier (5) ont montré que les laves peuvent acquérir une certaine aimantation permanente pendant leur refroidissement dans le champ magnétique terrestre.

Kotaro-Honda (6) a mis en relief l'importance de l'intensité du champ magnétique appliqué, et décrit les variations que subit la forme des courbes aimantation-température pour des valeurs croissantes du champ extérieur.

L'aimantation à chaud est de règle chez les ferrites métalliques (7 et 8). Huggett (9) a montré d'une part que $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ (c'est ainsi que nous désignerons le sesquioxyde rhomboédrique) prend l'aimantation à chaud d'une façon remarquable et que la polarisation des grains qui en résulte permet d'observer une courbe caractéristique après inversion du champ (fig. 1-2) et d'autre part, que des recuits prolongés à haute température détruisent la possibilité d'aimantation à chaud.

Forestier (10) a attiré l'attention sur le fait que l'aimantation à chaud varie avec les directions cristallographiques dans les cristaux non cubiques. Pour l'oligiste, selon l'axe ternaire, le phénomène est important; au contraire, il est presque nul dans un plan perpendiculaire à cet axe. Il en résulte que des petits cristaux ferro-magnétiques susceptibles de s'orienter dans le champ magnétique ne prennent plus l'aimantation à chaud.

Nous allons montrer par l'étude du $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ que l'orientation des grains est un facteur secondaire et que la dureté magnétique est le facteur capital. Nous comparerons ensuite cet oxyde avec les différents ferrites métalliques.

1° Le sesquioxyde de fer rhomboédrique.

La figure (1) reproduit les courbes thermomagnétiques d'échantillons de sesquioxyde rhomboédrique recuit à différentes températures.

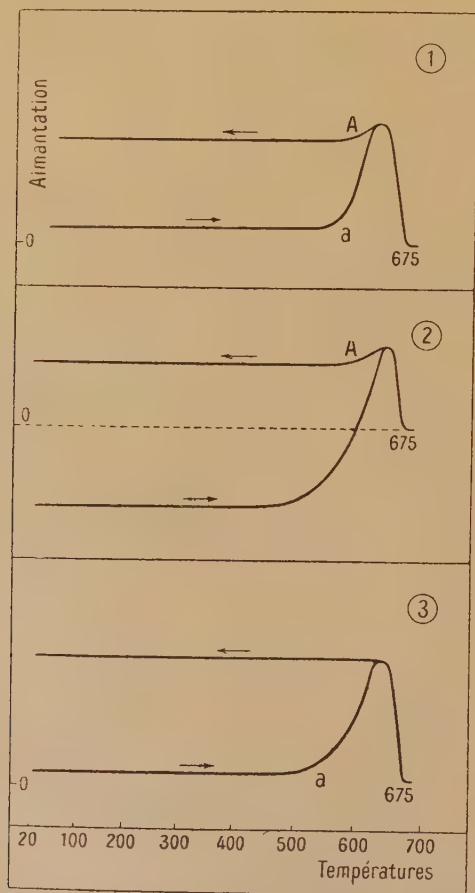


Fig. 1. — Analyse thermomagnétique de sesquioxyde rhomboédrique.

1. Recuit à 700°.
2. Recuit à 700° (champ inversé).
3. Recuit à 900°.

a) L'oxyde recuit à 700° (fig. 1-1) présente une anomalie a d'aimantation à chaud à partir de 600° . Au refroidissement, après le point de Curie, l'aimantation croît normalement, passe par un maximum pour décroître ensuite légèrement

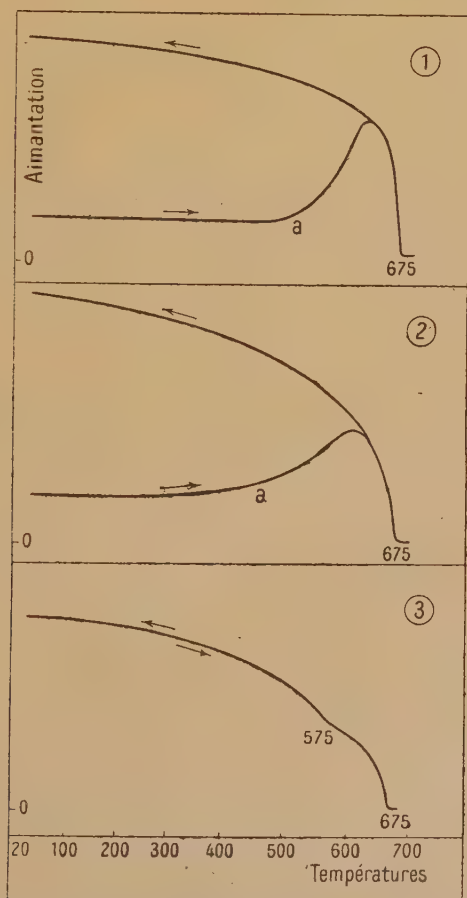


Fig. 2. — Analyse thermomagnétique de sesquioxyde rhomboédrique.

1. Recuit une heure à 1000° .
2. Recuit dix minutes à 1300° .
3. Recuit six heures à 1300° .

(anomalie A) et reste ensuite sensiblement constante jusqu'à la température ordinaire.

b) Un recuit entre 800 et 900° abaisse l'anomalie α vers 560° et fait disparaître l'anomalie A (fig. 1-3).

c) Effectué entre 1000 et 1300°, le recuit abaisse l'anomalie α (jusque vers 320°) et la courbe de refroidissement tend vers l'allure parabolique normale (fig. 2-1 et 2).

Dans tous ces cas, l'oxyde possède après refroidissement une forte aimantation rémanente.

d) Enfin, l'oxyde maintenu à 1300° pendant plusieurs heures, prend une courbe réversible (fig. 2-3).

Dans tous les cas, un second cycle d'analyse exécuté sur le même échantillon occupant la même position dans le champ donne une courbe parfaitement réversible, mais conservant toujours les mêmes caractères que la première courbe de refroidissement.

Après un tel cycle, l'inversion du champ permet d'observer une courbe (fig. 1-2) analogue à celle que décrit Huggett (9) sauf dans le cas du recuit à 1300° où la courbe est réversible. Ces particularités seront expliquées ultérieurement.

Le tableau suivant résume nos résultats (11 et 12) :

Traitement thermique	Température de l'anomalie α	Température de l'anomalie A	Désaimantation
10 minutes à 1300°	600°	620°	$t > 620^\circ$
1 heure à 700°	580°	640°	$t > 640^\circ$
1 heure à 900°	550°	plus d'anomalie	$t > 675^\circ$
1 heure à 1000°	500°	»	Désaimantation difficile
1 heure à 1100°	480°	»	»
1 heure à 1200°	420°	»	»
10 minutes à 1300°	320°	»	»
6 heures à 1300°	Plus d'aimantation à chaud		»

On aurait pu croire d'après les explications de certains auteurs, que ce phénomène d'aimantation à chaud était dû à

l'orientation des particules d'oxyde sous l'influence du champ extérieur. En effet, certains échantillons de $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ (10) qui s'orientaient dans le champ ne montraient pas à l'analyse thermomagnétique d'anomalie positive.

Ce mécanisme est erroné car il ne rend pas compte des expériences suivantes. Les échantillons ayant servi aux courbes précédemment décrites sont agglomérés par un ciment inerte (silicate de soude + talc) en un bloc compact et examinés à nouveau au thermomagnétomètre. Dans chaque cas, les courbes enregistrées restent identiques. Un second cycle est toujours réversible : l'inversion du champ conduit à une courbe du type (fig. 1-2) sauf dans le cas du recuit à 1300° . De tels essais montrent que, par chauffage dans un champ, les grains se sont polarisés. Cette polarisation provient d'une orientation des aimants atomiques sans mouvement de particules, sous la double influence du champ et de l'agitation thermique.

Ce mécanisme rend compte à la fois de la forme de la courbe après inversion du champ et des conditions de désaimantation, c'est-à-dire des possibilités de retour à l'aimantation initiale.

a) Après un premier cycle, les particules sont polarisées dans le sens du champ. L'inversion du champ agissant sur cet aimant, polarisé maintenant en sens inverse, va le repousser vers les zones de champ faible : la déviation observée sera égale et de sens contraire à la déviation obtenue après le premier cycle. Lors d'un chauffage ultérieur, les aimants élémentaires se retourneront à partir d'une certaine température. A un instant déterminé, il y a égalité entre les aimants retournés et les aimants non retournés, l'aimantation est nulle. Enfin, quand l'orientation complète est obtenue à nouveau, la courbe rejoint celle du cycle précédent. Dans ces conditions on comprend bien que le blocage des grains ne modifie pas ces courbes.

b) La désaimantation de l'oxyde aimanté à chaud le ramène

à son état initial. On peut l'obtenir de deux façons différentes :

1° On trouble la position relative des particules aimantées à chaud. Dans ce cas, chaque grain reste polarisé mais l'effet total est nul puisque la répartition des axes magnétiques est devenue statistiquement uniforme.

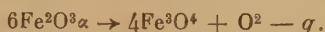
2° On maintient l'oxyde à une température suffisante, en général au-dessus du point de Curie, on interrompt le courant d'excitation des électroaimants et on laisse refroidir. Dans ces conditions, les aimants atomiques ne s'orientent plus au passage du point de Curie sous l'influence du champ extérieur et gardent une orientation quelconque. L'état de la poudre est identique à l'état initial. Les deux méthodes ne sont pas strictement équivalentes.

Pour l'oxyde recuit à 700° , cette désaimantation peut avoir lieu au-dessous du point de Curie, vers $620-640^{\circ}$, dès que la température est supérieure à celle de l'anomalie réversible A. Il faut admettre qu'à cette température le champ n'est pas suffisant pour maintenir l'orientation de tous les aimants ou plutôt leur orientation parfaite. Au contraire, lorsque l'oxyde est recuit à température élevée ($1\,000-1\,200^{\circ}$) la désaimantation devient difficile. C'est qu'en effet le champ rémanent de l'électroaimant est suffisant pour orienter à nouveau les aimants élémentaires lors du passage au point de Curie. Il faut pour obtenir cette désaimantation à coup sûr, supprimer le champ rémanent autour de l'échantillon en l'entourant d'une tôle de fer qui concentre le flux magnétique.

Puisque ce phénomène est d'origine atomique, il faut s'attendre à ce que les modifications du réseau aient sur lui une certaine répercussion. C'est bien ce que l'on observe : l'examen du tableau ci-dessus fait apparaître une diminution progressive dans la température du début de l'anomalie. L'orientation, dans un même champ, s'obtient à une température d'autant plus basse que le recuit est fait à température plus élevée. Enfin après un long recuit à $1\,300^{\circ}$, le champ seul

suffit à orienter à froid les aimants atomiques : c'est pourquoi la courbe est toujours directement réversible et par l'inversion du champ ne présente pas la forme habituelle.

Cette évolution du sesquioxyde rhomboédrique est rendue complexe par l'intervention d'un phénomène chimique : la dissociation de $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$:



Quand la teneur en Fe^3O^4 est faible, il y a mise en solution solide dans $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ (chap. II).

Cette modification progressive de la dureté du $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ par recuit à des températures de plus en plus élevées, est accompagnée d'une diminution de l'activité chimique de l'oxyde, comme le dénote, du reste, une diminution sensible de sa solubilité dans les acides.

2° Ferrites de Ba, Sr, Pb.

Parmi les ferrites métalliques, ceux qui appartiennent au système hexagonal (Ba, Sr, Pb) sont faiblement ferromagnétiques et peuvent présenter le phénomène d'aimantation à chaud. Ici, un recuit du précipité des deux oxydes à une température assez élevée est nécessaire pour que la formation du ferrite ferromagnétique soit complète. Ce recuit, joint à une susceptibilité plus forte, fait que l'aimantation à chaud se présente, chez ces ferrites, avec des caractères un peu différents de ceux que $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ permet d'observer.

a) $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{BaO}$. — Le premier cycle d'analyse thermomagnétique montre une anomalie positive débutant à 430° (fig. 3-1). Au refroidissement après le point de Curie (450°), l'aimantation croît jusqu'à la température ordinaire. Un deuxième cycle est exactement réversible.

Les particules polarisées par un premier chauffage sont susceptibles de s'orienter dans un champ moyen. Dès lors, si après un premier cycle, le champ est inversé, la déviation

qui apparaît est égale et de même sens quand le champ est fort, égale et de sens contraire si le champ est faible. Ce n'est que dans ce dernier cas qu'on peut obtenir une courbe du type Huggett (fig. 3-2).

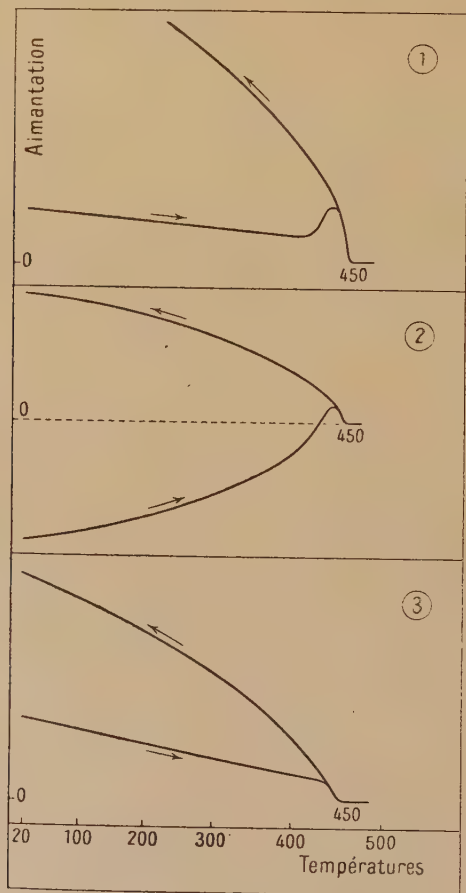


Fig. 3. — Analyse thermomagnétique de ferriite de baryum.

1. Recuit 1 heure à 900° .
2. Recuit 1 heure à 900° (champ faible inversé).
3. Recuit 1 heure à 900° , désaimanté par chauffage au-dessus du point de Curie.

Du ferrite de baryum aggloméré présente les mêmes phénomènes, montrant bien que l'anomalie est due à une orientation des aimants atomiques. Lorsque le bloc de ferrite n'est pas assujéti à une position fixe dans la cupule de l'appareil thermomagnétique, l'inversion du champ, s'il est fort, fait pivoter le bloc de 180° . Si le champ est faible, il y a répulsion de la cupule. Dans le cas où le ferrite est fixé à la cupule, l'inversion du champ donne une courbe du type Huggett.

La désaimantation présente plusieurs particularités : si les grains étant polarisés, on veut désaimanter en modifiant leur position relative, on ne revient pas à l'état initial, car les grains restent polarisés. Dans un champ faible, la courbe initiale est presque reproduite. Au contraire, un champ fort réoriente les grains à froid.

La désaimantation par chauffage au-dessus du point de Curie (vers 600°) ne semble pas rendre au ferrite son état initial. L'essai est le plus net sur un bloc de ferrite de baryum aimanté à chaud : la désaimantation à l'appareil thermomagnétique, c'est-à-dire avec refroidissement dans un champ faible (champ rémanent de l'électro-aimant), abaisse fortement l'aimantation, mais ne permet pas d'obtenir à nouveau l'anomalie sur la courbe de chauffage (fig. 3-3). Bien plus, ce bloc chauffé dans un four électrique en dehors de tout champ magnétique est, après une heure à 600° , encore polarisé et s'oriente sous l'action de l'aimant : sa courbe thermomagnétique ne présente pas non plus d'anomalie.

Pour obtenir avec une poudre de ferrite de baryum déjà aimantée à chaud une courbe identique à celle du produit initial, il faut combiner la désaimantation au-dessus du point de Curie et l'agitation des grains. Encore faut-il opérer dans un champ faible, un champ fort pouvant réorienter les grains polarisés. Il semble qu'à 600° l'agitation thermique ne soit pas suffisante pour rétablir la distribution initiale des aimants élémentaires.

Les traitements thermiques modifient les caractères de

cette aimantation à chaud. Le ferrite recuit à $1\ 000^{\circ}$ ne présente plus le phénomène.

b) Fe^2O^3SrO . — Le ferrite de strontium présente, dans les moindres détails, les mêmes phénomènes que le ferrite de baryum, sauf que son point de Curie (460°) est à une température de 10° plus élevée (fig. 4-1).

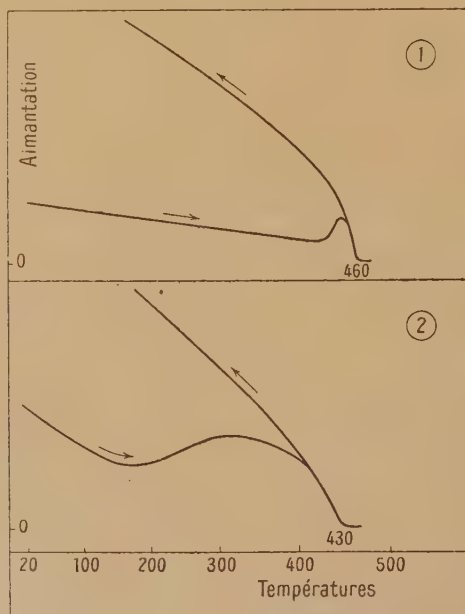


Fig. 4. — Analyse thermomagnétique.

1. Ferrite de strontium recuit 1 heure à 800° .
2. Ferrite de plomb recuit 1 heure à 600° .

c) Fe^2O^3PbO . — Le ferrite de plomb se distingue légèrement du groupe ferrite de baryum-ferrite de strontium par quelques caractères spéciaux. Déjà formé par un recuit de 5 heures à 600° , il montre à l'analyse thermomagnétique (fig. 4-2) une chute assez rapide de l'aimantation, depuis la température ordinaire jusqu'à 250° , température à laquelle s'amorce une anomalie positive. Après un maximum à 320° environ, l'ai-

mantation décroît et s'annule au point de Curie (430°). Au refroidissement apparaît une brutale remontée vers les fortes aimantations à partir du point de Curie. Sur tous les autres points, les phénomènes sont identiques à ceux que présentent les ferrites de Ba et de Sr.

3° Les ferrites cubiques.

Les ferromagnétiques à forte susceptibilité (magnétite, sesquioxyde de fer cubique, ferrite de Ni, Mg, Cu), peuvent présenter le phénomène d'aimantation à chaud dans certaines conditions expérimentales. Même dans les champs magnétiques relativement faibles, les grains se polarisent puis s'orientent. Il est nécessaire, pour observer à coup sûr le phénomène d'orientation à chaud, de bloquer les grains par un ciment inerte. Un échantillon de ferrite de nickel précipité, recuit à 900° , présente, dans un champ faible (fig. 5-1 et 2) une aimantation qui commence à croître dès la température ordinaire, puis passe par un maximum vers 300° , et enfin décroît rapidement vers le point de Curie (590°). Au refroidissement, la courbe, réversible jusqu'à 300° , se détache de la branche déjà tracée, et monte vers les fortes aimantations. Au second cycle, la courbe est réversible.

Tous ces phénomènes disparaissent si l'on applique, initialement, au ferrite aggloméré, un champ magnétique fort qui, seul, suffit à polariser les grains. La courbe exécutée ensuite dans un champ moyen est parfaitement réversible.

Des phénomènes en tous points identiques se répètent pour la magnétite, le sesquioxyde cubique, et les ferrites cubiques. Ici encore, le phénomène d'aimantation à chaud disparaît complètement lorsque la température de recuit est suffisamment élevée : la magnétite fondue, les ferrites de Ni, Mg, Cu, recuits à $1\,200^{\circ}$ ne donnent que des courbes réversibles (fig. 5-3).

Les trois groupes : $\text{Fe}^2\text{O}_3\alpha$ — ferrites de Ba, Sr, Pb — ferrites cubiques, présentent des caractères bien différents dans le phénomène d'aimantation à chaud. Or on remarque que chaque groupe est caractérisé par une structure : rhom-

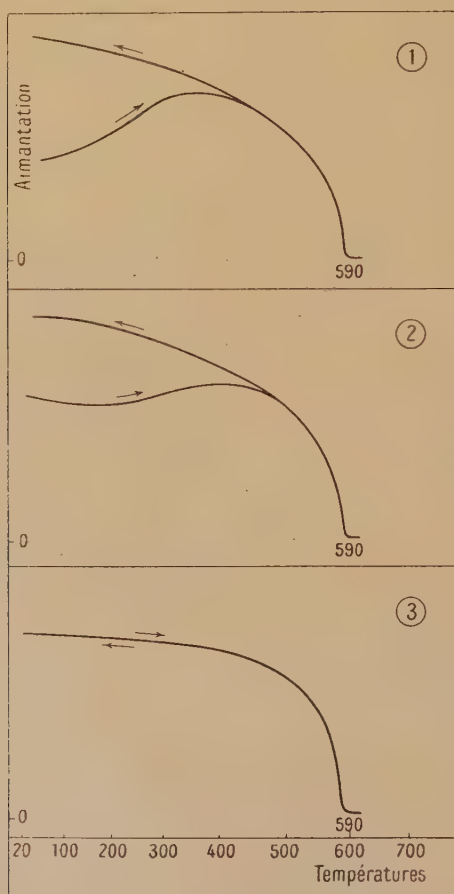


Fig. 5. — Analyse thermomagnétique de ferrite de nickel.

1. Recuit à 900° et aggloméré (champ très faible).
2. Recuit à 900° et aggloméré (champ faible).
3. Recuit à 1250° et aggloméré (champ moyen ou fort).

boédrique, hexagonale et cubique. Cette influence de la structure apparaît avec plus de netteté encore, si l'on compare les deux formes de sesquioxyde de fer.

Ces faits nous ont amené à penser que le champ démagnétisant structural des ferromagnétiques devait jouer un

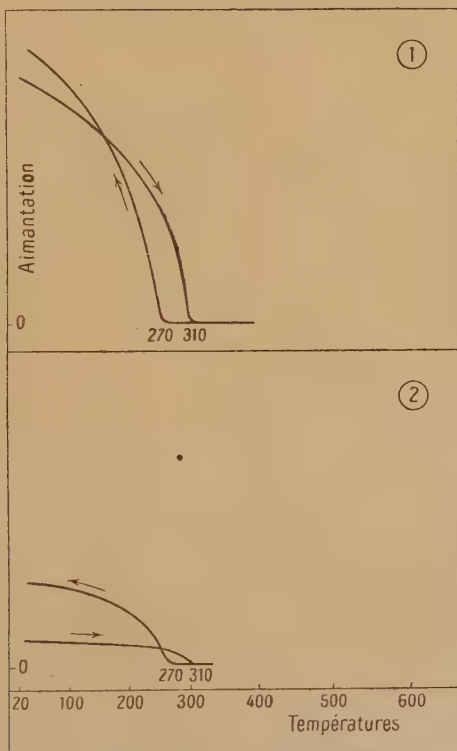


Fig. 6. — Analyse thermomagnétique de pyrrhotine recuite.

1. L'axe binaire est perpendiculaire au champ.

2. L'axe binaire est parallèle au champ.

(Les deux courbes sont enregistrées avec la même sensibilité).

rôle important. Dans ce cas, les caractères magnétiques — ceux de l'aimantation à chaud en particulier — doivent présenter de notables différences suivant les différentes direc-

tions cristallographiques. C'est ce que Forestier a vérifié déjà (10) sur un cristal d'oligiste spéculaire.

La pyrrhotine semblait également intéressante. Weiss (13) signale que dans le plan magnétique de la pyrrhotine, plan de forte aimantation perpendiculaire à l'axe binaire, la saturation est atteinte dans un champ de 1 000 gauss, tandis que suivant l'axe *c* un champ de 10 000 gauss est nécessaire. Nous avons examiné si ces différences se manifestaient dans le phénomène d'aimantation à chaud. Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe binaire (fig. 6-1), c'est-à-dire parallèle au plan de feuilletage du minéral (plan magnétique), la pyrrhotine possède une forte aimantation qui n'augmente sensiblement pas à la suite d'un chauffage. La désaimantation a peu d'influence : la courbe après revenu dans un champ même faible est réversible.

Au contraire lorsque l'axe binaire est parallèle au champ (fig. 6-2), l'aimantation, très faible, prend une valeur double après un chauffage dans le champ. L'inversion du champ permet d'enregistrer une courbe du type de Huggett. La désaimantation au-dessus de 320° ramène l'aimantation à sa valeur initiale.

Ces phénomènes sont tout à fait comparables à ceux qu'a observés Forestier sur l'oligiste. Il semble donc bien qu'il y ait entre le phénomène d'aimantation à chaud et la saturation une relation très étroite.

Essai d'interprétation. — Nous allons essayer d'expliquer comment les trois phénomènes :

- a) anomalie positive d'aimantation à chaud,
- b) anomalie négative de la courbe de refroidissement,
- c) aimantation rémanente,

présentent des caractères divers suivant les différentes valeurs de la durée magnétique.

On sait qu'à une température *T*, l'aimantation *I* est donnée par la relation :

$$I = I_0 \left(1 - \frac{a}{H_i} \right).$$

I_0 est la saturation à la température T , α la dureté magnétique, H_i le champ intérieur dans lequel se trouve le ferromagnétique. Rappelons qu'entre H_i et le champ H_e extérieur existe la relation :

$$H_i = H_e - I(N_g + N_s).$$

N_g et N_s étant respectivement les facteurs des champs démagnétisants géométrique et structural (14 à 18).

On sait que la dureté α est modifiée par les traitements thermiques : pour un métal, l'écrouissage augmente α , tandis qu'un recuit suivi d'un refroidissement lent lui fait prendre une valeur très basse. La variation de α influe sur la température du début de l'anomalie positive (voir $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$). Lorsque α est devenu faible, le champ seul suffit à basse température pour orienter les aimants élémentaires ($\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ recuit à 1300° — ferromagnétiques forts). La dureté magnétique est bien le facteur des anomalies de l'aimantation.

L'anomalie A (sur la courbe de refroidissement) du sesquioxyde rhomboédrique recuit à 700° peut s'interpréter en admettant que l'agitation thermique est telle qu'elle détruit en partie l'orientation créée par le champ. Cette anomalie pourrait être due à un abaissement du champ intérieur (17-19). Cette interprétation s'accorde bien avec la possibilité de désaimanter à cette température. Par refroidissement le phénomène aurait tendance à se maintenir, mais bientôt l'agitation thermique n'est plus suffisante. Si la température de recuit augmente, l'anomalie négative de la courbe de refroidissement disparaît ; mais la courbe ne prend pas de suite sa forme parabolique normale : ici encore, on peut attribuer ces phénomènes à la variation de la dureté α .

La grandeur de l'aimantation rémanente est évidemment fonction de la dureté magnétique.

La conséquence de ces expériences au point de vue de la

technique de l'analyse thermomagnétique est qu'il faudra, quand ce sera possible, éliminer les anomalies d'aimantation à chaud ; ce but est facile à atteindre lorsqu'il s'agit de ferromagnétiques non « durs » : il suffit d'appliquer initialement un champ intense. Dans les autres cas, lorsque les traitements thermiques n'ont pas abaissé suffisamment la dureté, il faudra tenir compte d'une façon constante de ces anomalies, lors de l'interprétation des courbes thermomagnétiques.

II. — CRISTALLISATION

La cristallisation modifie considérablement l'allure des courbes aimantation-température. Le passage de l'état microcristallin, présenté par les précipités, à l'état parfaitement cristallisé peut se faire, soit brusquement à une température bien déterminée, soit progressivement par grossissement des grains à une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée. Dans le premier cas, les propriétés varient brusquement à la température de cristallisation ; dans le second, le grossissement lent provoque une modification continue des caractéristiques.

1^o Cristallisation brutale.

Deux cas typiques sont à citer :

a) *Sesquioxyde de fer*. — On l'obtient par précipitation d'une solution de nitrate ferrique (l'acide nitrique en excès évite la formation de magnétite, toujours à redouter) par l'ammoniaque, lavage complet, dessiccation. L'aimantation (fig. 7) d'abord très forte, décroît rapidement et tombe à une faible valeur à 325°. La courbe est horizontale jusqu'à 600° : l'oxyde ne prend pas d'aimantation à chaud mais présente

seulement l'anomalie A. Au retour, après un maximum, l'aimantation décroît jusqu'à 600° (désaimantation possible) et conserve la même valeur jusqu'à la température ordinaire. Donc, une fois passée la température de 325°, la courbe apparaît réversible. L'analyse thermique différentielle révèle à cette température, un grand dégagement de chaleur. L'examen par rayons X montre que ce phénomène accompagne l'évolution du précipité microcristallin vers un état nettement cristallisé, présentant les raies d'interférences de l'oligiste.

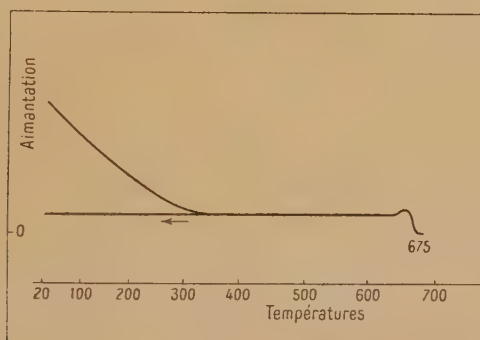


Fig. 7. — Analyse thermomagnétique de sesquioxyde de fer précipité.

La cristallisation semble provoquer une baisse de l'aimantation. Il n'en est rien. Cette chute lente et progressive de l'aimantation est incompatible avec la cristallisation brutale. Cette variation est le fait de petites quantités de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ (c'est ainsi que nous appellerons le sesquioxyde de fer cubique), qui se détruit progressivement par chauffage (chap. II) ; en effet :

- a) Si l'on arrête le chauffage à une température inférieure à 325°, l'aimantation reste constante par refroidissement.
- b) Un nouveau chauffage fait apparaître une chute qui s'amorce dès le début.

Le sesquioxyde cubique ne peut être caractérisé ici par la méthode de dissociation (voir chap. II) car il est instable et ne résiste pas au chauffage que nécessite cet essai.

Il est hors de doute que la cristallisation du sesquioxyde rhomboédrique produit un accroissement de l'aimantation : il y a, en effet, à 325° , un coude brusque de la courbe ther-

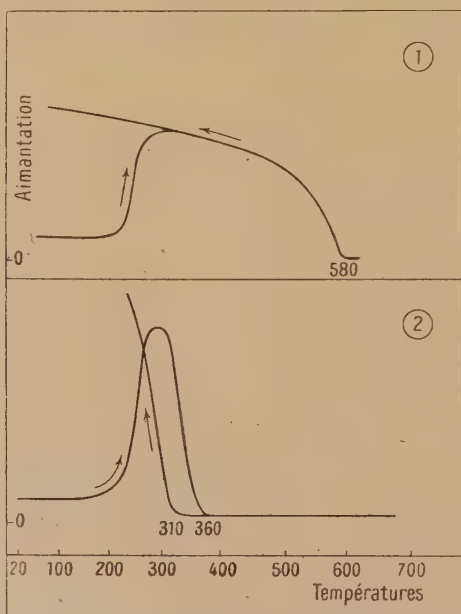


Fig. 8. — Analyse thermomagnétique de sulfure ferreux précipité.

1. Solution solide $\text{FeS} - \text{S}$ du type FeS .
2. Solution solide $\text{FeS} - \text{S}$ du type Pyrrhotine.

momagnétique (fig. 7) qui interrompt la forme initiale hyperbolique, caractérisant, comme nous allons le voir, un corps ferromagnétique microcristallin.

Il faut souligner cette propriété du sesquioxyde rhomboédrique et non recuit à savoir qu'il ne prend pas d'aimantation à chaud. Au moment de la cristallisation, les aimants atomi-

ques sont, en effet, très libres et s'orientent sous l'action du champ magnétique extérieur. Le sesquioxyde rhomboédrique provenant de la destruction de la forme cubique à l'appareil thermomagnétique, ne présente pas non plus d'aimantation à chaud car ici encore il se forme dans le champ.

b) *Sulfure ferreux*. — L'action d'une solution de sulfure alcalin sur une solution de sel de Mohr ne conduit jamais à FeS pur (voir chap. III). Un léger excès de soufre s'introduit toujours par suite de l'oxydation inévitable du sel ferreux. L'analyse thermique différentielle et le diagramme X sont d'accord pour fixer à 220° la température de cristallisation. La forme des courbes thermomagnétiques obtenues dépend de la préparation. Dans les meilleures conditions, la cristallisation fait apparaître une solution solide FeS — S pauvre en S, la courbe revêt la forme (fig. 8-1). Si l'oxydation du sel ferreux est forte, apparaît la forme (fig. 8-2). Les détails de ces courbes seront expliqués ultérieurement, et seule est à retenir pour le moment, l'anomalie positive irréversible qui débute à 220°. Cette brutale augmentation de l'aimantation est corrélatrice de la cristallisation.

Ces expériences montrent que la cristallisation brutale provoque un fort accroissement de l'aimantation. Les corps précipités amorphes ne sont pas ferromagnétiques et ne peuvent acquérir cette propriété que par cristallisation.

2° Cristallisation progressive par grossissement des grains.

Un certain nombre de ferromagnétiques (magnétite, ferrites métalliques) présentent déjà, à l'état précipité, un diagramme X formé par les raies, floues il est vrai, qui seront les plus intenses dans le diagramme du composé bien cristallisé. Les courbes thermomagnétiques (fig. 9-1) de ces combinaisons à l'état brut de précipitation, ont une allure qu'on

peut considérer comme caractéristique d'une grande finesse : leur forme est celle d'une hyperbole qui tourne sa convexité vers l'axe des abscisses, et le point de Curie ne se signale plus par une chute brusque de l'aimantation. Le recuit à des températures de plus en plus élevées donne progressivement à cette courbe une forme rectiligne, puis la courbure change de sens, enfin apparaît l'allure parabolique, qui n'est obtenue qu'après un long recuit à température assez élevée. La fusion conduit à un type de courbe tout à fait caractéristi-

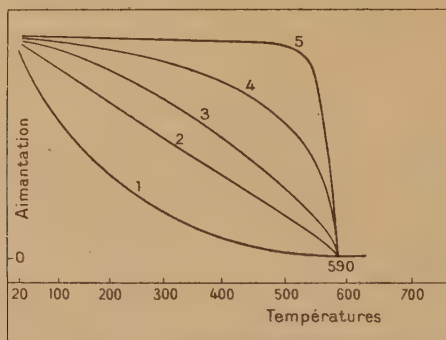


Fig. 9. — Analyse thermomagnétique de ferrite de nickel.

1. Précipité.
2. Recuit 10 minutes à 600°.
3. Recuit 10 minutes à 700°.
4. Recuit 10 minutes à 900°.
5. Fondu.

que : l'aimantation garde une valeur presque constante jusqu'à l'approche du point de Curie (fig. 9-5).

Nous allons préciser ces indications en examinant quelques exemples.

a) *Ferrite de nickel*. — La figure ci-dessus (fig. 9) montre les différentes courbes obtenues sur le ferrite de nickel en faisant croître la température supérieure de recuit. On observe une modification progressive de l'allure générale. L'étude par rayons X montre que, partant d'un état microcristallin, le ferrite de nickel présente des raies d'interférence

de plus en plus nettes. Il ne possède un diagramme normal qu'après un recuit d'une heure à 900° . Les mêmes phénomènes s'observent avec différents ferrites métalliques : Mg, Cu.

Il est donc nécessaire, pour que ces composés aient une courbe normale, de faire subir à l'échantillon un recuit assez long à une température suffisamment élevée.

b) *Magnétite*. — La magnétite précipitée par la soude bouillante à partir d'un mélange en proportions convenables de sels ferreux et ferrique présente également une courbe thermomagnétique très aplatie sur l'axe des températures et le point de Curie se signale à peine. Son allure se modifie par le recuit, comme pour le ferrite de nickel. La magnétite fondue donne une courbe d'allure spéciale : l'oxyde est alors macrocristallisé.

c) *Sesquioxyde cubique*. — Le sesquioxyde cubique provenant de l'oxydation (perhydrol, persulfates) de la magnétite précipitée, présente une courbe absolument identique à celle de l'oxyde initial. Le recuit en modifie progressivement l'allure, mais provoque également la transformation en Fe_2O_3 rhomboédrique, sauf lorsque le sesquioxyde est stabilisé par un oxyde étranger (voir chap. II).

D'autres échantillons de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$, stables et fins, sont obtenus par destruction des ferrites instables (voir chap. II).

En précisant la relation entre la grosseur des grains et la forme des courbes thermomagnétiques, nous avons pu expliquer l'allure de certaines courbes signalées par Girard et Chaudron (19 et 20).

Le grossissement progressif des grains, à l'opposé de la cristallisation brutale, ne modifie sensiblement pas la grandeur de l'aimantation à la température ordinaire.

L'interprétation théorique de cette forme de courbe est bien précaire. On peut considérer, d'après la théorie de Forrer (15), que la température du point de Curie est celle où l'agitation thermique est suffisante pour détruire le « réseau électronique d'orientation » responsable du ferromagné-

tisme. Dans un réseau cristallin parfait, obtenu par recuit prolongé et refroidissement lent, le système d'orbites électroniques résiste jusqu'à la température du point de Curie.

Au contraire, on peut admettre que dans les microcristaux, ce phénomène peut se produire à une température bien inférieure à celle du point de Curie, soit que l'agitation thermique ait une plus grande influence, soit que le réseau électronique soit moins stable. La température de ce point caractéristique n'apparaît plus que comme la limite supérieure à laquelle peut résister le réseau électronique. Ainsi s'expliquerait le fait que la courbe aimantation température atteint tangentiellement vers le point de Curie l'horizontale d'aimantation nulle. Chaque température serait le point de Curie d'un certain nombre d'atomes. L'allure des courbes observées impose une certaine répartition des points de Curie des différents atomes. La forme hyperbolique nécessite la prédominance des atomes ayant leur point de Curie dans la zone de basse température : le raccord tangentiel au point de Curie normal indique que seuls quelques atomes sont encore ferromagnétiques à cette température. Au contraire, la forme rectiligne s'explique en admettant une répartition des points de Curie à peu près uniforme. Cette interprétation permet de conserver à chaque atome la loi parabolique de variation de l'aimantation en fonction de la température.

Cette hypothèse semble être en bon accord avec des essais dilatométriques. Le ferrite de magnésium précipité et recuit à 600° est très ferromagnétique, mais présente encore une courbe de forme hyperbolique (fig. 9-1). Une analyse thermodilatométrique ne signale la température du point de Curie (315°) par aucune anomalie ; un recuit à 800° ne modifie en rien l'allure de cette courbe : les rayons X montrent d'ailleurs que le ferrite est encore microcristallin. Ce n'est qu'après un recuit de 12 heures à 1000° que l'anomalie de volume à 315° apparaît avec toute sa netteté (8). Le ferrite est alors bien cristallisé.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE PREMIER

1. BERSON. — *Ann. Chimie et Phys.*, **8** (1886), 443.
 2. MELLONI. — *C. R. Ac. Sc.*, **37** (1853), 229.
 3. FOLGHERAITER. — *Atti Accad. Lincei*, **5**, 2^e sem. (1894), 165.
 4. MERCANTON. — *C. R. Ac. Sc.*, **165** (1917), 632 et **174** (1922), 1117.
 5. CHEVALLIER. — *Ann. de Phys.*, **10** (1925), 4.
 6. KOTARO-HONDA. — *Magnetic properties of matter* (1917), 214.
 7. FORESTIER et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **183** (1926), 787.
 8. FORESTIER. — *Thèse Paris* (1928); *Ann. de Chimie* [10], **9**, (1928), 57.
 9. HUGGETT. — *Thèse Paris* (1928); *Ann. de Chimie* [10], **11**, (1929), 447.
 10. FORESTIER. — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 45.
 11. MICHEL et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 2171.
 12. MICHEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 1769.
 13. WEISS. — *Le Magnétisme* (1926); *J. de Phys.* [4], **4** (1905), 469 et 689.
 14. CONGRÈS DE PHYSIQUE SOLVAY (1930). — *Le Magnétisme* (1930).
 15. FORRER. — *J. de Phys.* [7], **4** (1933), 109, 186, 427, 501.
 16. KAHAN. — *J. de Phys.* [7], **5** (1934), 463; *C. R. Ac. Sc.*, **199** (1934), 349.
 17. FORRER et MARTAK. — *J. de Phys.* [7], **2** (1933), 198.
 18. NEEL. — *C. R. Ac. Sc.* **201** (1935), 134.
 19. GIRARD et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **196** (1933), 925.
 20. GIRARD. — *Thèse Lille* (1935).
-

CHAPITRE II

ÉTUDE DES SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDES DE FER

On sait que le sesquioxyde de fer existe sous deux formes : l'une est rhomboédrique, l'autre appartient comme la magnétite au système cubique : cet oxyde cubique peut, comme l'ont montré Chaudron et Girard (12) perdre facilement de l'oxygène et donner de la magnétite.

Le sesquioxyde rhomboédrique est caractérisé par son point de Curie à 675° mais il semble que les échantillons provenant de préparations différentes, soient doués de propriétés magnétiques variables (1 à 5) : en particulier cet oxyde, faiblement ferromagnétique, présente parfois une aimantation anormalement élevée.

Le sesquioxyde cubique est, suivant sa préparation, plus ou moins stable : dans certains cas on observe un véritable point de Curie ; d'autres échantillons au contraire se transforment à basse température en oxyde rhomboédrique.

Nous allons montrer que les solutions solides entre oxydes de fer permettent d'expliquer ces variations de propriétés et que, dans les différents cas étudiés, il suffit de faire intervenir les deux formes du sesquioxyde de fer pour obtenir une interprétation complète des phénomènes.

Les résultats de nos recherches sont exposés dans l'ordre suivant :

- I. — Etude de quelques solutions solides particulières.
- II. — La décomposition des ferrites instables.
- III. — Etude de quelques propriétés du sesquioxyde de fer cubique.

I. — ÉTUDE DE QUELQUES SOLUTIONS SOLIDES PARTICULIÈRES

 1° Solution solide de $\text{Fe}^2\text{O}^{3\alpha}$ dans Fe^3O^4 .

Huggett (6) a signalé que la courbe thermomagnétique d'un mélange de $\text{Fe}^2\text{O}^{3\alpha}$ et de magnétite ne s'apparente nullement à la courbe donnée par l'un ou l'autre de ces deux oxydes. Girard et Chaudron (7) ont émis l'hypothèse de solution solide entre $\text{Fe}^2\text{O}^{3\alpha}$ et Fe^3O^4 pour interpréter certaines anomalies relevées lors de l'analyse thermomagnétique des produits de dissociation du sesquioxyde cubique.

Nous avons préparé toute une série de produits en mélangeant des proportions variables de sesquioxyde rhomboédrique et de magnétite. Le $\text{Fe}^2\text{O}^{3\alpha}$ utilisé provenait du recuit à 700° , après dessiccation, du gel de sesquioxyde obtenu en précipitant du nitrate ferrique par l'ammoniaque. La magnétite était préparée, à partir de l'oxyde précédent, par l'action à 375° d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau ($\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 2$). Les oxydes étaient ensuite broyés et passés au tamis 240.

Tous les mélanges présentent à l'analyse thermomagnétique (fig. 10) une anomalie positive débutant vers 400° : l'aimantation, après un maximum, tombe rapidement à l'approche d'un point de Curie qui se trouve à la même température que celui de la magnétite pure (575°) : au refroidissement, la courbe, d'abord réversible, se détache de la courbe de chauffage et présente une remontée vers les fortes aimantations. Un second cycle est exactement réversible.

La température de l'anomalie se relève légèrement (450°) si l'on emploie de la magnétite fondue ; au contraire, elle apparaît dès 350° si le mélange de deux oxydes est obtenu en précipitant par la soude bouillante une solution de sels ferreux et ferrique en proportion convenable.

Les diagrammes Debye-Sherrer, exécutés sur chambre de diamètre de 57 mm. 3 n'ont permis de saisir aucune modification de paramètre de la magnétite et indiquent toujours la présence de deux oxydes constituants, sauf lorsque, dans le mélange, la teneur de l'un d'eux tombe au-dessous de 4 o/o. Une détermination précise de l'écartement des raies correspondant aux grands angles de diffraction (diagrammes en retour) a permis d'établir que la mise en solution solide aug-

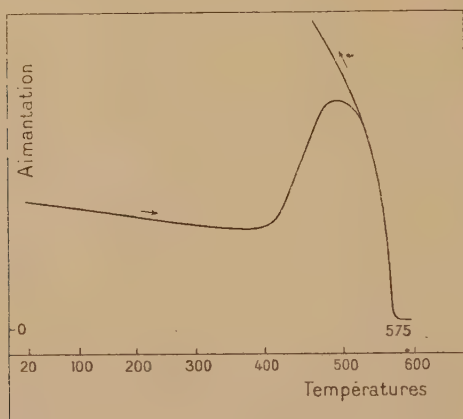


Fig. 10. — Analyse thermomagnétique de Fe^3O^4 additionné de 1 o/o de $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$.

mentait le paramètre cristallin de 0,008 Å. Cette détermination a été obtenue par comparaison de magnétite pure à la solution solide $\text{Fe}^3\text{O}^4 - \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$. La précision sur chaque mesure est de $\pm 0,001$ Å. Cette expérience écartait déjà l'hypothèse d'un phénomène dû à l'aimantation à chaud mais d'autres essais permettent de confirmer cette conclusion :

a) Si, après un second cycle réversible, on répète l'analyse thermomagnétique après broyage, l'anomalie n'apparaît plus.

b) Si avant l'analyse thermomagnétique, on fait subir au mélange un recuit préalable d'une heure à 600° , la courbe se révèle directement réversible.

c) Si l'on remplace les oxydes finement pulvérisés (tamis 240) par quelques grains passant au tamis 60 mais refusés au tamis 140, la courbe est régulière et réversible. L'anomalie n'apparaît que lorsque le produit, finement pulvérisé, est examiné de nouveau sous vide à l'appareil thermomagnétique. La réaction n'a donc pas lieu quand les oxydes se présentent en trop gros grains.

d) Si l'on met en présence de la magnétite à 600° sous vide des oxydes de structure identique à celle de $\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}\alpha$, comme $\text{Cr}^{3}\text{O}^{3}$, $\text{Al}^{2}\text{O}^{3}$, on constate qu'ils provoquent eux aussi, à l'analyse thermomagnétique, une anomalie, négative cette fois, à la température où se produit l'anomalie due à $\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}$. L'aimantation finale est inférieure, dans ce cas, à l'aimantation initiale, et, de toute évidence, on ne peut plus parler d'aimantation à chaud. Le point de Curie, le paramètre cristallin n'ont pas varié. En présence d'autres oxydes (MgO) dans les mêmes conditions, la magnétite reste indifférente et présente une courbe réversible.

Nous sommes donc en mesure d'affirmer l'existence d'une solution solide de $\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}\alpha$ dans $\text{Fe}^{3}\text{O}^{4}$, solution :

— à faible teneur en $\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}\alpha$ (puisque le point de Curie reste fixe et que le paramètre cristallin ne varie que faiblement ;

— se formant à basse température (350° - 450°) ;

— qui provoque l'exaltation du ferromagnétisme de la magnétite ;

— stable à l'abri de l'air comme le sont ses constituants.

La mise en évidence de cette solution solide permet :

1^o De rejeter l'existence, signalée par Hilpert (8), de composés entre $\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}\alpha$ et $\text{Fe}^{3}\text{O}^{4}$, tels que $2\text{Fe}^{3}\text{O}^{4}$, $\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}$: à aucun moment en effet n'apparaît un diagramme autre que ceux qui caractérisent $\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}\alpha$ et $\text{Fe}^{3}\text{O}^{4}$.

2° D'interpréter les courbes un peu anormales signalées par Huggett et de comprendre les différences présentées par les courbes thermomagnétiques des produits de dissociation sous vide du sesquioxyde cubique (ou de la lépidocrocite) à des températures variant de 300° à 500° (7). Si la dissociation a lieu à basse température, il se forme un mélange de $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ et de Fe^3O^4 , qui, lors d'un chauffage ultérieur, va présenter une augmentation d'aimantation due à la mise en solution solide de $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ dans Fe^3O^4 . Quand la température de dissociation est supérieure à 450°, la mise en solution solide est effectuée et les courbes ne révèlent aucune anomalie.

2° Solution solide de Fe^3O^4 dans $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$.

Nous avons déjà signalé (chap. I) que le chauffage à l'air du sesquioxyde de fer rhomboédrique modifie profondément ses propriétés magnétiques et qu'en particulier le recuit à des températures croissantes augmente sa susceptibilité (4).

Sosman et Hostetter (9) puis Huggett (6) ont mis en évidence l'existence de solutions solides de Fe^3O^4 dans $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$.

Nous avons préparé ces solutions solides par recuit de Fe^2O^3 précipité, à des températures croissant de 1100° à 1400°, et refroidissement lent. Les courbes magnétiques des échantillons ainsi traités accusent une augmentation progressive de la susceptibilité, sans que le point de Curie du sesquioxyde en soit modifié; un recuit de 6 heures à 1300° (chap. I, fig. 2-3), fait apparaître, à côté de la solution solide, de la magnétite libre, qui se révèle par son point de Curie. On a donc en présence de la magnétite libre et la solution solide limite de Fe^3O^4 dans $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$. Un recuit d'une heure à 1400° transforme en grande partie l'oxyde en magnétite.

La fusion du sesquioxyde rhomboédrique, à l'air, donne de la magnétite presque pure.

Cette dissociation doublée d'une mise en solution solide, s'illustre par une courbe représentant la variation de l'aimantation en fonction de la température de recuit. Les chiffres qui sont portés dans le tableau suivant ont été obtenus à la balance Curie-Cheneveau.

Traitement thermique	Aimantation
Etat précipité	185 $\times 10^{-6}$
Recuit 1 heure à 400°	31,6 $\times 10^{-6}$
Recuit 1 heure à 700°	25,5 $\times 10^{-6}$
Recuit 1 heure à 800°	16,5 $\times 10^{-6}$
Recuit 1 heure à 900°	26,3 $\times 10^{-6}$
Recuit 1 heure à 1 000°	43,2 $\times 10^{-6}$
Recuit 1 heure à 1 100°	61,5 $\times 10^{-6}$
Recuit 1 heure à 1 200°	135 $\times 10^{-6}$
Recuit 1 heure à 1 300°	432 $\times 10^{-6}$

Ces variations présentent quelques particularités intéressantes :

a) La chute rapide de l'aimantation entre la température ordinaire et 400° traduit bien le phénomène thermomagnétique observé : cette chute est progressive et irréversible.

b) Entre 400° et 700° la susceptibilité reste constante. L'anomalie exothermique de cristallisation est dépassée : les rayons X confirment que l'oxyde est bien cristallisé.

c) A 800° se produit un minimum peu accusé, concomitant de la disparition de l'anomalie A des courbes thermomagnétiques (voir chap. I).

d) Enfin la dissociation qui semble commencer à partir de 800° devient très appréciable vers 1 100°.

Une détermination très précise (à $\pm 0,0005$ Å près) du paramètre de ces solutions solides (oxyde recuit 1 heure à 1 300°) a montré une augmentation de 0,005 Å par rapport au sesquioxyde rhomboédrique pur. Ainsi la variation de

la température du point de Curie est insensible, celle du paramètre est très faible, celle de l'aimantation est énorme.

Ces solutions solides s'apparentent avec celles qu'ont découvertes Sosman et Hostetter (9) et qu'ont étudiées récemment Meunier et Bihet (10). Les courbes de tension d'oxygène en fonction de la température ont conduit ces auteurs à admettre qu'il existe à haute température des solutions solides $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha - \text{Fe}^3\text{O}^4$ à teneur relativement forte en Fe^3O^4 (de l'ordre de 6 o/o).

Cependant les diagrammes X exécutés à la température ordinaire ne montreraient, comme nous l'avons déjà observé, que des mélanges de $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ et de Fe^3O^4 . Il est très possible que ces solutions solides ne soient stables qu'à haute température et qu'on ne peut, même à la suite d'une trempe, comme nous l'avons du reste essayé, les observer à la température ordinaire.

3° Mélanges de sesquioxyde rhomboédrique et de sesquioxyde cubique.

La transformation exothermique



réalisée à une température relativement basse (500-600°) fait apparaître, comme stade intermédiaire de transformation, des mélanges d'oxydes doués d'une susceptibilité de 4 à 20 fois plus forte que la susceptibilité normale du sesquioxyde rhomboédrique ($E_x = 475 \times 10^{-6}$ au lieu de 20×10^{-6}), mais présentant cependant et le point de Curie et le diagramme X caractéristiques du rhomboédrique pur. Leur susceptibilité anormale disparaît à la suite d'un court chauffage à 900°. Ces mélanges ont pu parfois être considérés comme des solutions solides. Cette hypothèse ne peut être retenue car les diagrammes X par la méthode en retour

n'accusent aucune variation de paramètre, si faible soit-elle.

Les mêmes mélanges apparaissent également dans un certain nombre de cas où la présence du sesquioxyde cubique n'est pas certaine *a priori*. On le met en évidence en soumettant l'échantillon à l'essai de dissociation préconisé par Chaudron et Girard (11 et 12).

Ces mélanges d'oxydes seront désignés par la suite par le schéma



4° Les solutions solides de ferrites cubiques et de sesquioxyde rhomboédrique.

Forestier (13) par l'étude complète du diagramme $\text{Fe}^2\text{O}^3 - \text{MgO}$, a pu montrer l'existence d'une solution solide de $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ dans le ferrite du magnésium. Le point de Curie du ferrite (315°) s'élève à 400° par addition de 10 o/o de sesquioxyde rhomboédrique (solution solide limite). Nous avons obtenu des résultats analogues sur les ferrites de nickel et de cuivre.

On est donc ici en présence d'une solution solide, encore faible il est vrai, mais influençant déjà nettement les caractéristiques physiques : point de Curie, paramètre cristallin.

Nos résultats se résument par le tableau ci-après :

	Composition	Point de Curie	Aimantation	a_w
$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MgO}$	$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MgO}$	315°	{ décroît	8,38
	$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MgO} + 3 \text{ o/o } \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$	340°		8,39
	$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MgO} + 7 \text{ o/o } \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$	370°		8,40
	$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MgO} + 10 + \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$	400°		8,40
$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{NiO}$	$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{NiO}$	590°	{ décroît	8,34
	$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{NiO} + 10 \text{ o/o } \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$	560°		8,35
$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{CuO}$	$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{CuO}$	480°	{ décroît	8,45
	$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{CuO} + 10 \text{ o/o } \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$	445°		8,49

Ainsi, bien que n'appartenant pas au même type cristallin que le constituant additionnel, les ferrites cubiques peuvent donner des solutions solides, à limite encore faible, il est vrai, mais qui provoquent néanmoins des déplacements du point de Curie, une modification dans l'intensité d'aimantation, et une augmentation du paramètre cristallin. Par ce fait même, les ferrites cubiques se distinguent nettement de la magnétite.

5° Les solutions solides de magnétite et de ferrites métalliques.

La magnétite, comme l'ont montré Bénard et Chaudron (14), peut entrer en solution solide avec un certain nombre de ferrites métalliques. S'il y a identité de structure (ferrites de Co, Ni, Mg...) la substitution d'un groupement à un autre n'est pas limitée et la miscibilité est totale.

Au contraire, les ferrites de Ba, Sr, Ca, de structure différente ne semblent pas donner de solutions solides même limitées avec la magnétite. Ces différences sont le fait du rayon ionique du métal bivalent : comme l'a montré Forestier (15), le rapport $\frac{R_M}{R_O}$ du rayon du métal bivalent au rayon de l'oxygène est sensiblement constant dans les ferrites cubiques et prend une valeur bien différente dans les ferrites des métaux alcalino-terreux.

D'autres ferrites, dont la structure a probablement quelques analogies avec celle de la magnétite, peuvent entrer en solution solide. C'est ainsi que le ferrite de sodium, non ferromagnétique, cristallisant dans le système rhomboédrique (16) abaisse l'aimantation et le point de Curie de la magnétite, comme l'indique du reste le tableau suivant :

Composition		Point de Curie	a_w
Fe^3O^4	$\text{Fe}^2\text{O}^3\text{Na}^2\text{O}$		
100	0	575°	8,405
95	5	545°	8,415
85	15	535°	8,43
75	25	535°	8,43

On est autorisé à conclure à l'existence d'une solution solide de $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{Na}^2\text{O}$ dans Fe^3O^4 , à teneur assez faible en $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{Na}^2\text{O}$ (6 à 7 o/o). Le ferrite de potassium conduit à des résultats analogues (Point de Curie de la solution solide limite : 565°).

Le rôle du type cristallin de l'élément d'addition apparaît ici avec une grande netteté : si les constituants ont même type cristallin, la solubilité est large (ferrite cubique), sinon la limite est rapidement atteinte (ferrite de sodium).

II. — LA DÉCOMPOSITION DES FERRITES INSTABLES

1° Le ferrite de glucinium.

Plusieurs auteurs (17-18) ont montré que le ferrite de glucinium, instable, se détruit en sesquioxyde cubique, instable lui-même, et glucine, mais que les phénomènes sont plus complexes, lorsqu'il y a un excès de glucine par rapport à la composition $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{G}1\text{O}$. Nous avons repris cette étude en complétant les résultats thermomagnétiques par les diagrammes X et l'analyse thermique différentielle.

Les courbes thermomagnétiques revêtent une allure différente suivant la teneur en G1O. Quand dans la formule $\text{Fe}^2\text{O}^3, n\text{G}1\text{O}$, n est égal ou inférieur à 1 (fig. 11-1) on n'observe après chauffage à 720° qu'un point de Curie à 675°.

Quand n est plus grand que 1, le même traitement thermique fait apparaître un corps attirable à l'aimant composé de deux ferromagnétiques : l'un, microcristallin d'après la

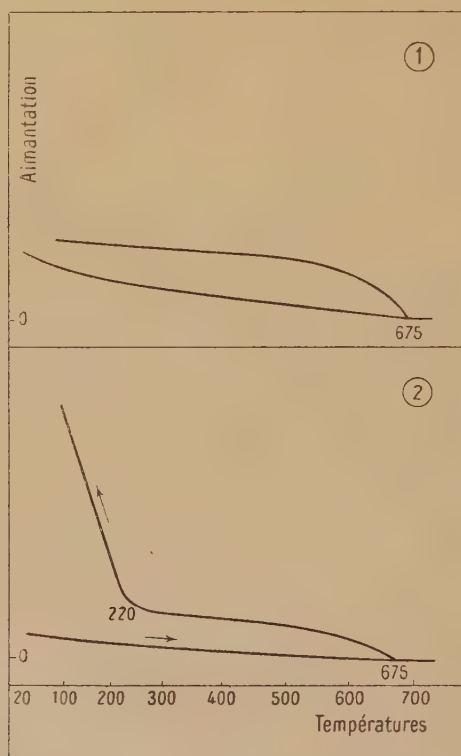


Fig. 11. — Analyse thermomagnétique.

1. Fe_2O_3 , GIO précipité.

2. Fe_2O_3 , 1,2 GIO précipité.

forme de la courbe, possède un point de Curie à 675° ; l'autre également fin, un point de Curie à 220° (fig. 11-2).

Sur toutes les courbes d'analyse thermique différentielle (fig. 12) on rencontre une anomalie exothermique entre 620° et 650°, qui correspond à la destruction du ferrite de gluci-

nium. Quand n est inférieur à 1, le sesquioxyde de fer libre se signale par son anomalie de cristallisation vers 350° . Quand n croît au-dessus de l'unité, la glucine libre fait apparaître une anomalie endothermique à basse température qui correspond à la déshydratation de $\text{Gl}(\text{OH})^2$ (19-20) : ces faits montrent bien qu'il n'existe pas d'autre composé défini que Fe^2O^3 , GlO .

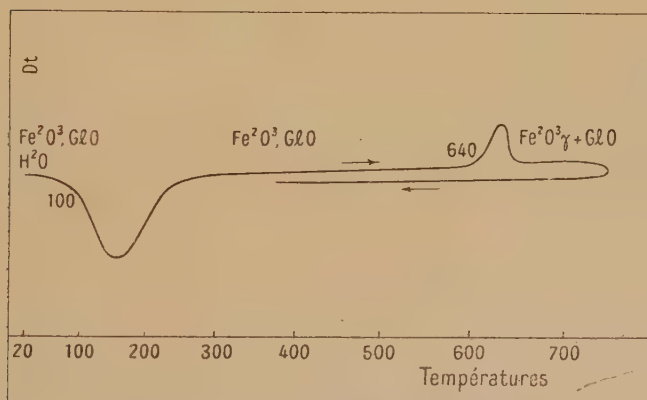


Fig. 12. — Analyse thermique différentielle de ferrite de glucinium précipité ($\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{GlO}$).

Nous avons pensé que le corps fortement ferromagnétique dont le point de Curie est à 220° pouvait être du sesquioxyde cubique. Nous avons mis nettement sa présence en évidence par les essais suivants. Une prise d'essai de Fe^2O^3 , GlO précipité, recuit à 600° , est chauffée dans un excellent vide entretenu (pompe mécanique, trompe Langmuir) à 550° pendant une demi-heure. La courbe thermomagnétique ne présente aucune anomalie. Si le recuit a été effectué à 720° , au-dessus de l'anomalie thermique, la dissociation fait apparaître de petites quantités de Fe^3O^4 (ce qu'on observe d'ailleurs est réellement la solution solide saturée de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$ dans Fe^3O^4) (fig. 13-2). Dans ce cas, nous sommes sûrs du mécanisme de

la transformation. Le ferrite de glucinium, formé dès la précipitation et la dessiccation, donne par destruction (réaction exothermique) de la glucine et une petite quantité de

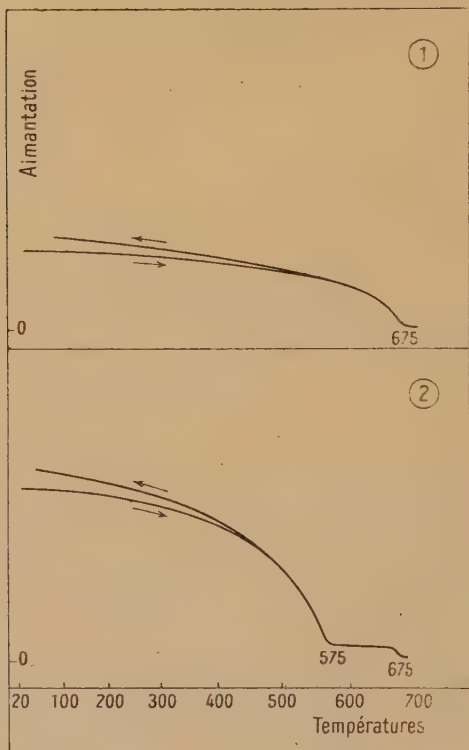


Fig. 13. — Analyse thermomagnétique.

1. Fe^2O^3 , 1,2 GIO recuit à 800° .

2. Fe^2O^3 , GIO recuit à 720° , dissocié 30 minutes à 600° .

$\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$ mélangé à du $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$. A 850° , il ne subsiste plus que $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$.

Le mécanisme est le même pour les teneurs plus faibles en GIO, la quantité de cubique formé étant elle-même plus

faible. Mais dès que le rapport $\frac{\text{G1O}}{\text{Fe}^2\text{O}^3}$ devient supérieur à 1, on observe un point de Curie à 220°. Il était logique de penser que le processus chimique n'était que très peu modifié et la recherche de $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$ s'imposait. Elle fut conduite par les deux essais suivants :

Un échantillon de Fe^2O^3 , 2G1O recuit à 600° est soumis à la dissociation sous vide pendant une demi-heure à 550°. Aucune trace de magnétite n'apparaît. Le recuit de ce composé à 720°, c'est-à-dire au-dessus de l'anomalie exothermique, alors que l'analyse thermomagnétique enregistre 2 points de Curie, l'un à 675°, l'autre à 220°, conduit à un oxyde attirable à l'aimant. Cet oxyde dissocié sous excellent vide à 550° pendant une demi-heure, montre à l'analyse thermomagnétique un point de Curie à 575° (Fe^3O^4) et un autre à 675° ($\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$). Le point de Curie à 220° a complètement disparu. Ce que l'on observe, c'est, à côté de Fe^2O^3 rhomboédrique la solution solide de $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ dans Fe^3O^4 .

La disparition du point de Curie à 220° et son remplacement par celui de Fe^3O^4 conduisent à admettre que ce composé ferromagnétique est du $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$.

Le point de Curie à 220° peut s'interpréter en admettant qu'il se forme la solution solide limite $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma - \text{Fe}^2\text{O}^3$, G1O. Il y aurait ainsi une stabilisation réciproque (voir $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma - \text{Fe}^2\text{O}^3$, Na^2O). Il semble que la présence d'un excès de G1O favorise la formation de $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$ lors de la décomposition de Fe^2O^3 , G1O. La destruction du $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$ stabilisé se fait en deux temps.

a) Disparition du point de Curie à 220° (solution solide limite) par transformation de $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$ en $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ avec formation du mélange $[\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma - \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha]$ et destruction des dernières traces de Fe^2O^3 , G1O. Ceci se produit par recuit à 800° (fig. 13-1).

b) Transformation vers 850° de $[\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma - \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha]$ en $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ pur.

Le tableau suivant résume l'histoire du ferrite de glucinium.

Traitement de $\text{Fe}^2\text{O}^3, n \text{ GlO}$	Etat précipité	720°	800°	850°
$n \leq 1$	$\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{GlO}$	$\begin{bmatrix} \text{Fe}^2\text{O}^3\gamma \\ \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha \end{bmatrix}$ $\theta_c = 675^\circ$ GlO	$\begin{bmatrix} \text{Fe}^2\text{O}^3\gamma \\ \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha \end{bmatrix}$ $\theta_c = 675^\circ$ GlO	$\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ GlO
$n > 1$	$\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{GlO}$ Gl(OH)^2	$\begin{bmatrix} \text{Fe}^2\text{O}^3\gamma \\ \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha \end{bmatrix}$ $\theta_c = 675^\circ$ $\left. \begin{matrix} \text{Fe}^2\text{O}^3\gamma \\ \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{GlO} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{en sol.} \\ \text{solide} \end{matrix}$ $\theta_c = 220^\circ$ GlO	$\begin{bmatrix} \text{Fe}^2\text{O}^3\gamma \\ \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha \end{bmatrix}$ $\theta_c = 675^\circ$ GlO	$\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ GlO

2° Le ferrite d'argent.

Les phénomènes observés lors du chauffage des précipités $\text{Fe}^2\text{O}^3, n\text{Ag}^2\text{O}$ sont les mêmes, quelle que soit la valeur de n .

Les courbes thermomagnétiques (fig. 14) montrent que le ferrite précipité devient ferromagnétique à la suite d'un recuit entre 650° et 720° ; on relève la présence de deux points de Curie, l'un à 675°, l'autre entre 225° et 290° : l'allure de la courbe indique que ces deux corps sont microcristallins. Si le chauffage à l'analyse thermomagnétique est poussé jusqu'à 800°, il ne subsiste plus qu'un seul point de Curie à 675° — jusqu'à 850° on observe une baisse de l'aimantation, le point de Curie restant fixe à 675°. Ces transformations successives présentent une analogie évidente avec celles du ferrite de

glucinium ; aussi est-il naturel de rechercher le sesquioxyde cubique dans le produit ferromagnétique. La méthode de dissociation fut à nouveau appliquée ici. Une prise d'essai de $\text{Fe}^2\text{O}^3, 4\text{Ag}^2\text{O}$ recuit à 720° , donc ferromagnétique est chauffée sous excellent vide pendant 30 minutes. La courbe thermomagnétique du produit ainsi traité ne présente que deux points de Curie : l'un à 575° , décelant la présence de magnétite, le second à 675° ; aucune autre ano-

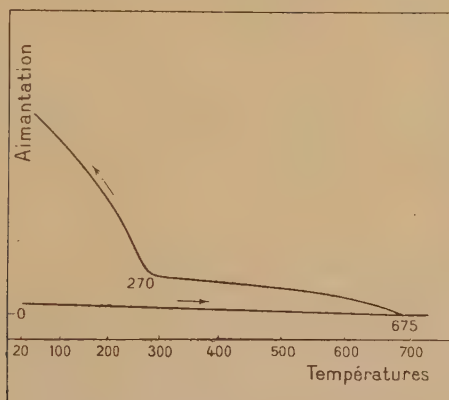


Fig. 14. — Analyse thermomagnétique de ferrite d'argent précipité.

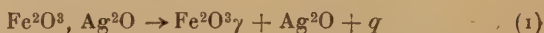
malie n'apparaît à basse température. Le ferromagnétisme passager du ferrite d'argent est donc dû au sesquioxyde cubique provenant de sa destruction.

Les courbes d'analyse thermique différentielle (fig. 15) présentent toutes une *anomalie endothermique* entre 650° et 720° . Si n est inférieur à 1, apparaît l'anomalie de cristallisation de Fe^2O^3 (400°) ; quand n est supérieur à 1, la déshydratation de $\text{Ag}(\text{OH})$ puis la dissociation de Ag^2O en ses éléments provoquent à basse température deux anomalies endothermiques. Il résulte de ces constatations qu'il n'existe pas d'autre composé défini que $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{Ag}^2\text{O}$.

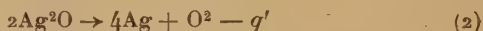
Une anomalie endothermique, accompagnant la destruc-

tion d'un composé est pour le moins inattendue. Examinons les réactions suivantes :

a) Décomposition du ferrite :



b) Décomposition de Ag^2O qui, à la température de destruction du ferrite, est instable :



q' serait de l'ordre de 12 000 calories.

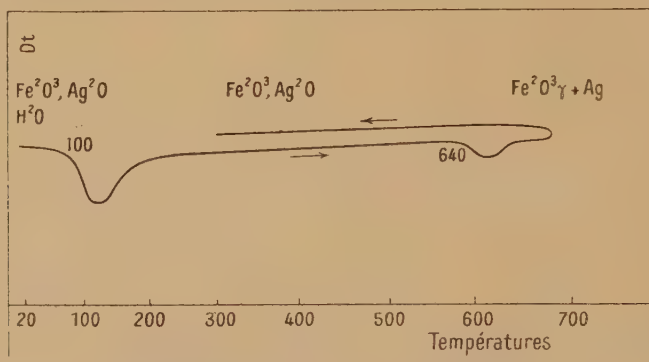
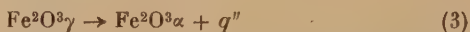


Fig. 15 — Analyse thermique différentielle de ferrite d'argent précipité ($\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{Ag}^2\text{O}$).

c) Décomposition partielle de Fe^2O^3 :



Il est bien évident que q' est, en valeur absolue, très supérieur à la somme $q + q''$: il est donc tout à fait naturel d'observer un phénomène endothermique lors de la destruction du ferrite, car dès que la réaction (1) s'amorce, la réaction (2) commence également et impose le sens de son anomalie thermique.

La présence du mélange $[\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma - \text{Fe}^3\text{O}^2\alpha]$ est tout à fait normale, et il suffit d'expliquer maintenant le point de Curie de 225° pour le sesquioxyde cubique. Nous admettons ici le même mécanisme que pour le ferrite de glucinium : de petites quantités de ferrite d'argent non détruit entrent en solution solide et forment avec $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$, la solution solide

limite $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma - \text{Fe}^2\text{O}^3\text{Ag}^2\text{O}$ ce qui provoque une stabilisation réciproque et l'abaissement du point de Curie de $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$, abaissement d'autant plus fort que le ferrite d'argent n'est pas ferromagnétique.

Les diagrammes X montrent que :

— si $n = 1$, le ferrite d'argent déjà formé à la précipitation subit une cristallisation lente quand la température s'élève (21). Aucune autre modification n'a lieu avant 640° , température au-dessus de laquelle apparaissent Ag et $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$.

— si $n < 1$, le ferrite d'argent formé s'accompagne dès 400° du $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ en excès qui cristallise vers cette température ; au-dessus de 525° , on observe Ag et $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$.

— si $n > 1$, le ferrite est accompagné d' Ag^2O , puis d'argent après les anomalies endothermiques ($185-290^\circ$). Enfin, au-dessus de 650° on retrouve Ag et $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$.

Le tableau ci-dessous résume les résultats de nos essais.

Traite- ment	Précipité	500°	720°	800°	850°
Magné- tisme	Non ferro	Non ferro	Ferro- magnétique	Un peu ferro- magnét.	Très peu ferro- magnét.
Compo- sition	$\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{Ag}^2\text{O}$	$\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{Ag}^2\text{O}$	$\text{Ag}^2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$	Ag	Ag
			$\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$ $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{Ag}^2\text{O}$ en sol. solide	$\text{Ag}^2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$ [$\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$] [$\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$]	
			$\theta_c = 275^\circ$	$\theta_c = 675^\circ$	$\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ $\theta_c = 675^\circ$
			[$\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$] [$\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$] $\theta_c = 675^\circ$	[$\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$] [$\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$] $\theta_c = 675^\circ$	

c) *Ferrite de mercure*. — Le ferrite de mercure se comporte comme le ferrite d'argent ou le ferrite de glucinium.

Après chauffage de 2 heures à 720° , l'analyse thermomagnétique (fig. 16) indique un point de Curie à 675° . Après chauffage à 850° on n'observe plus que le spectre caractéristique de $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$.

La présence de $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$ a été vérifiée par l'essai de dissociation. Un échantillon, chauffé préalablement à 720° , est dissocié sous vide à 500° pendant une demi-heure. La courbe ther-

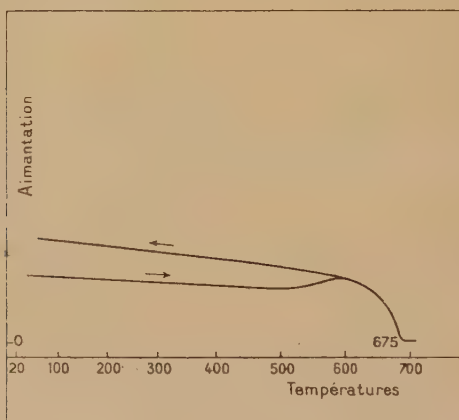


Fig. 16. — Analyse thermomagnétique de ferrite de mercure recuit à 720° .

momagnétique obtenue après ce traitement décèle la présence de magnétite. La dissociation a lieu surtout pendant l'analyse, dans l'ampoule même.

Le mécanisme de destruction est donc le suivant : le ferrite de mercure, formé déjà par précipitation, se détruit en ses éléments HgO (qui donne Hg), et $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$.

d) *Conclusions*. — Les ferrites de glucinium, d'argent, de mercure, présentent des analogies remarquables. Ils sont instables et se détruisent en donnant du sesquioxyde cubique en plus ou moins grande quantité.

L'étude des ferrites instables nous a mis en présence d'échantillons de sesquioxyde de fer cubique doués de propriétés spéciales : point de Curie à basse température, stabilité assez grande par formation de la solution solide limite $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma.\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MO}$. Ces ferrites instables sont stabilisés par mise en solution solide dans $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$. Nous retrouverons des phénomènes semblables en étudiant d'une façon systématique la stabilisation de Fe^2O^3 cubique.

III. — ETUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DU SESQUIOXYDE CUBIQUE

1° Les ferrites précipités, réduits, puis oxydés.

La formation, au cours de l'histoire thermique des ferrites instables, de sesquioxyde cubique relativement stable, nous incita à préparer des cubiques spéciaux, i. e. contenant des additions d'oxydes étrangers. Nous avons pensé que la réduction puis l'oxydation des ferrites précipités (Ferrites de Ni, Cu, Mg) pouvaient conduire à des échantillons doués de propriétés intéressantes.

Les diagrammes X des ferrites réduits présentent uniquement les raies caractéristiques, mais floues, de la magnétite pure ($a_w = 8,41$). L'oxyde d'addition ne joue donc ici aucun rôle. Il reste inaltéré quand il s'agit de MgO ou de NiO . Dans le cas du ferrite de cuivre, CuO est réduit à l'état métallique : en effet, l'attaque à l'acide nitrique fournit du NO à froid, alors que l'oxydation rapide de la magnétite ne se produit qu'à chaud.

Les transformations que subissent par chauffage à l'air les ferrites réduits et oxydés à 300° ont été suivies à l'analyse thermomagnétique. On observe d'abord la présence de ses-

quioxys cubique ($a_w = 8,32$), mais si le chauffage est poussé à $750-800^\circ$, la courbe se modifie totalement, car il apparaît le point de Curie du ferrite métallique. Voici le mécanisme des différents phénomènes. Le ferrite $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MO}$, déjà formé à la précipitation, est réduit en $\text{Fe}^2\text{O}^4 + \text{MO}$ (ou $\text{Fe}^3\text{O}^4 + \text{M}$). Le recuit sous vide ne modifie pas la composition, et peut tout au plus faire grossir les grains de magnétite. Par oxydation, on obtient $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma + \text{MO}$ (ou M). Un chauffage modéré à l'air forme un peu de ferrite qui peut stabiliser le sesquioxys cubique. Par recuit à température plus élevée, le ferrite se reforme aux dépens de MO et du sesquioxys de fer, la forme cristalline sous laquelle celui-ci se présente important peu. L'allure de la courbe dénote en général un ferrite à grains fins, ce que l'on contrôle par diagramme X; un long recuit à température élevée le fait évoluer vers un état de cristallisation parfaite: il présente alors un paramètre cristallin normal.

Ces préparations ne peuvent, en aucun cas, fournir du sesquioxys cubique stable, bien cristallisé, à point de Curie bien net.

2° Stabilisation du sesquioxys cubique.

A) *Préparation d'oxydes cubiques stabilisés.* — La connaissance du mécanisme des transformations que subissent les mélanges $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MO}$ nous ont amené naturellement à diminuer la quantité d'oxyde étranger. Huggett (6) signalait déjà que ses échantillons de sesquioxys cubique avaient une stabilité différente suivant la pureté du sel ferrique initial. A des oxydes de fer très purs, correspondent des sesquioxys cubiques très instables (6 bis).

Les gels de sesquioxys ferrique contenant l'addition sont réduits à 350° à l'état de magnétite ($a_w = 8,41$) puis oxydés

en sesquioxyde cubique ($a_w = 8,32$, paramètre de l'oxyde pur)

Tous ces produits sont soumis à l'analyse thermique différentielle qui révèle leur transformation en sesquioxyde rhomboédrique par un fort dégagement de chaleur. La température du début de l'anomalie, ou de destruction instantanée, sert à caractériser la stabilité de l'oxydé.

Les courbes thermomagnétiques révèlent quelquefois un point de transformation irréversible (cas de LiOH, de CuO); mais, dans la grande majorité des cas, elles indiquent, en plus d'un grossissement des grains révélé par la forme de la courbe, un véritable point de Curie; la température de celui-ci se modifie après un recuit de quelques instants à 650° à la suite de la mise en solution solide complète du ferrite et du sesquioxyde cubique. Un deuxième cycle montre que les courbes sont réversibles.

Les diagrammes X indiquent après ce chauffage une valeur du paramètre cristallin nettement supérieure à celle du paramètre du sesquioxyde cubique pur. Le tableau suivant indique, pour chacun de nos essais, le point de transformation instantanée, la température du point du Curie observée sur une courbe réversible (2^e cycle) et l'arête du cube a_w .

Addition	Point de Curie	Température de destruction	a_w en Å
2 o/o Li (OH)	—	530°	—
2 o/o CuO	—	560°	—
2 o/o UO ²	630°	660°	8,35
2 o/o GlO	610°	740°	8,34
2 o/o MgO	550°	720°	8,35
4,50 o/o NaOH	415°	750°	8,51
4 o/o KOH	630°	750°	8,34

Le mécanisme de formation de ces oxydes est le suivant : le sesquioxyde précipité est réduit en magnétite qui s'oxyde

par chauffage à l'air et prend le ferrite métallique en solution solide. Par chauffage à température plus élevée, cette solution $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma - \text{Fe}^2\text{O}^3\text{MO}$ se décompose et donne finalement du sesquioxyde rhomboédrique et du ferrite métallique (en réalité solution solide $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{MO} - \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$).

Nous avons fait une étude complète et détaillée des phénomènes qui accompagnent la formation et la mise en solution du ferrite de sodium dans le sesquioxyde cubique.

Un premier échantillon à 4,5 o/o de NaOH ($a_w = 8,32$) montre à l'analyse thermomagnétique une chute régulière de l'aimantation depuis la température ordinaire jusqu'à 505°. Le recuit jusqu'à 700° fait apparaître au refroidissement un point de Curie à 415° : l'aimantation initiale a légèrement diminué. Un second cycle, poussé jusqu'à 700°, se révèle exactement réversible avec un point de Curie fixe à 415°. A la suite de ce recuit, qui permet la formation du ferrite de sodium et sa mise en solution solide, a_w est passé de 8,32 ($\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$ pur) à 8,51.

Le ferrite de sodium, bien qu'en solution solide, a conservé la propriété de s'hydrolyser en $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ (hydrate de Van Bemmelen), qui donne par chauffage du $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$.

Le traitement par l'eau bouillante du sesquioxyde cubique recuit à 700° jusqu'à neutralité de l'eau ne modifie pas son paramètre cristallin ($a_w = 8,51$). L'analyse thermomagnétique arrêtée à 440° fait apparaître un point de Curie à 415° : à la suite de ce traitement a_w n'a pas encore varié. Par chauffage à 700° (fig. 17-1) apparaît avec une légère chute de l'aimantation, un point de Curie à 460°. Le paramètre cristallin s'est alors modifié ($a_w = 8,46$).

Il apparaît nettement que la totalité du ferrite de sodium n'a pas été détruite par l'action de l'eau chaude. Nous avons essayé un agent plus énergique, l'acide acétique concentré et froid sur le produit initial. Après ce traitement, ni le paramètre cristallin, ni le point de Curie n'ont varié. Un recuit ultérieur à 440° n'apporte aucune modification.

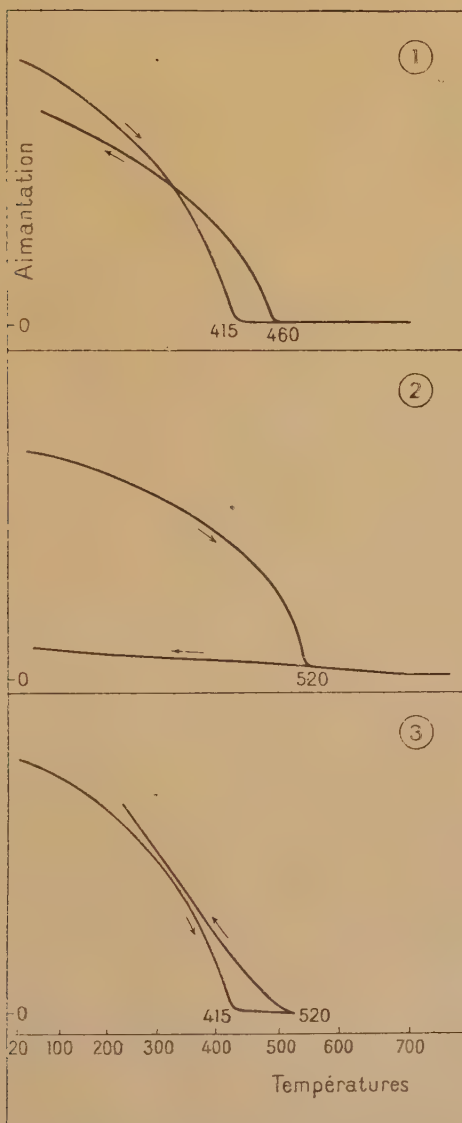


Fig. 17. — Analyse thermomagnétique de Fe_2O_3 stabilisé par 4,5 o/o NaOH.

1. Hydrolysé, puis analysé jusqu'à 700°.
2. Traité à l'acide acétique recuit 600° et analysé jusqu'à 750°.
3. Traité à l'acide acétique et analysé jusqu'à 520°.

En chauffant vers 700° le point de Curie s'élève à 520° , l'aimantation baisse, et le paramètre décroît jusqu'à $a_w = 8,44$. La température de destruction instantanée s'est abaissée à 710° (fig. 17-2).

Il était intéressant de saisir le mécanisme de ces transformations. A cet effet des analyses thermomagnétiques et des diagrammes Debye-Sherrer ont permis de suivre l'évolution d'un oxyde à 4,5 o/o NaOH, traité par l'acide acétique, en fonction de température croissante de recuit (500 , 550 , 600 et 650°).

Chauffé à 450° (fig. 17-3) l'oxyde conserve encore son point de Curie initial, son aimantation, son paramètre : les grains semblent toutefois être devenus plus fins. Après chauffage à 500° l'aimantation croît par refroidissement à partir de cette température. Les diagrammes X indiquent un paramètre déjà modifié mais les grains sont encore très fins comme le confirme la forme hyperbolique de la courbe aimantation température.

Si on atteint 550° , la courbe qui au chauffage, se raccorde tangentiellement à l'horizontale d'aimantation nulle, se détache maintenant plus vite (520°) et passe au-dessus des enregistrements précédents : l'oxyde recristallise lentement.

Vers 600° - 650° l'allure tend à devenir parabolique. Enfin à 750° , la solution solide $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma - \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O}$ se détruit et donne finalement du ferrite de sodium et du sesquioxyde rhomboédrique.

Ces faits montrent que l'hydrolyse du ferrite de sodium pratiquée à froid ne modifie pas le réseau (a_w et θ_c sont constants). Par recuit, le réseau atteint son état stable (θ_c et a_w varient) : il en résulte une pulvérisation des grains qui sous l'influence de la température croissante recouvrent leur grosseur initiale. On saisit ici une relation remarquable entre les caractères magnétiques (point de Curie) et la structure cristalline (paramètre):

B) *Détermination du point de Curie du sesquioxyde cubique.* — Il est très difficile de déterminer la teneur exacte en soude des différentes préparations ; car l'action d'un acide même fort — HCl dilué et froid — est nulle sur les traces de ferrite de sodium qui subsistent. Si l'on élève la température, le dosage est encore impossible, car il y a danger d'attaque de l'oxyde lui-même.

Pour dresser un tableau des paramètres et des points de Curie en fonction de la teneur en soude, nous avons préparé plusieurs échantillons en ajoutant des quantités connues de soude au gel de sesquioxyde précipité. On a obtenu les chiffres suivants :

Teneur en soude	Point de Curie	Paramètre	Température de destruction instantanée	Remarques
4,5 o/o	415°	8,51	760°	par hydrolyse
—	460°	8,46	—	
1,75 o/o	500°	8,44	—	par attaque à CH ³ COOH
—	520°	8,44	710°	
1 o/o	545°	8,41	—	
0,5 o/o	575°	8,38	710°	
0 o/o	—	8,32	520° (environ)	

On voit que, avec la teneur croissante en soude, le paramètre cristallin a_w croît, tandis que la température du point de Curie θ_c s'abaisse.

Si l'on porte sur un graphique en ordonnées les valeurs de θ_c et de a_w , en abscisses les teneurs en soude, les deux courbes obtenues sont très régulières ; on peut, en extrapolant la courbe des θ_c vers la teneur 0 en soude, obtenir le point de Curie du sesquioxyde cubique. Cette opération est incertaine, car la courbe s'incurve.

Il est préférable de tracer la courbe $a_w = f(\theta_c)$ en portant les valeurs du paramètre cristallin en ordonnées, et en

abscisses les températures du point de Curie (fig. 18-1). L'avantage est triple :

a) On élimine l'éventualité d'avoir atteint ou dépassé la limite de solution solide, car la teneur en soude peut continuer à augmenter, mais θ_c et a_w sont constants.

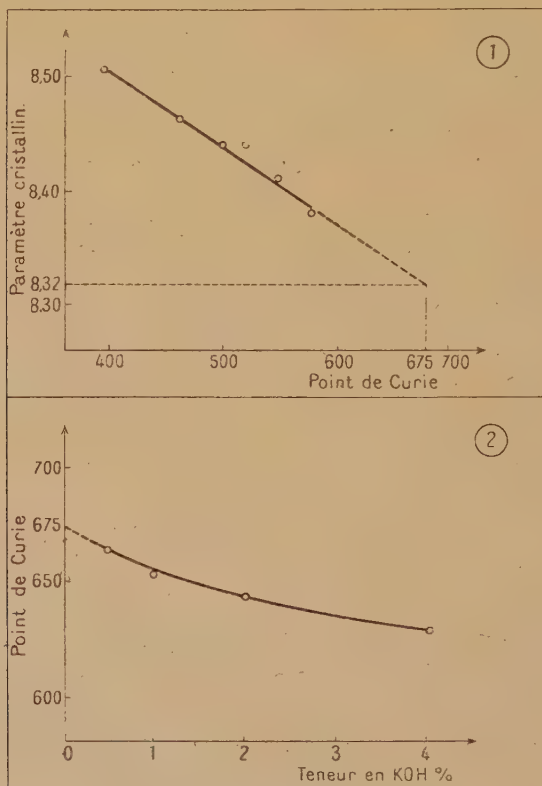


Fig. 18.

1. Paramètre cristallin en fonction du point de Curie des solutions solides $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.
2. Point de Curie en fonction de la teneur en KOH des solutions solides $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$.

b) Il n'est pas nécessaire de connaître la teneur en soude : les 6 points sont donc utilisables.

c) La courbe $a_w = f(\theta_c)$ est sensiblement une droite. En prenant l'intersection de cette droite avec une parallèle à l'axe des abscisses, d'ordonnées $a_w = 8,32$ caractéristique du $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$ pur, on détermine avec une bonne précision la température du point de Curie du sesquioxyde de fer cubique, qui se trouve être à 675° , c'est-à-dire exactement la même que celle de la variété rhomboédrique.

Nous avons jugé l'extrapolation de 100° (575° à 675°) par trop incertaine. Pour confirmer cette détermination, nous avons fait jouer au ferrite de potassium, le même rôle qu'au ferrite de sodium.

Quatre échantillons différents ont été préparés en additionnant le gel du sesquioxyde précipité de quantités connues de potasse. Voici les chiffres obtenus :

Teneur en potasse	Point de Curie	Paramètre cristallin
4 o/o	630°	8,34
2 o/o	545°	8,33
1 o/o	655°	8,32
0,5 o/o	665°	8,32

La courbe $\theta_c = f(\text{o/o de KOH})$ extrapolée à l'abscisse 0 confirme notre détermination en fixant le point de Curie du sesquioxyde cubique pur à 675° (fig. 18-2). La précision de cette détermination semble bonne. En effet une extrapolation de 10° est très admissible : on peut estimer que la température de 675° est obtenue à $\pm 5^\circ$ près.

Les analyses thermomagnétiques montrent que les solutions solides $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma - \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{K}^2\text{O}$ se forment à basse température et s'homogénéisent bien plus facilement que dans le cas du ferrite de sodium. Cette double propriété de stabiliser et de donner des corps homogènes à basse température, permet aux solutions solides $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma - \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{K}^2\text{O}$, en particulier à la solution solide limite, de jouer un rôle important

dans certaines catalyses ainsi que l'ont montré Lefebvre et Le Clerc (22) dans la synthèse des hydrocarbures légers. Le ferrite de lithium ne peut jouer un rôle semblable car il ne stabilise pas le sesquioxyde cubique.

Ces essais ont permis de donner l'explication de la stabilité de l'oxyde cubique provenant de l'hydrate de Van Bemelen. Girard et Chaudron (23) ont montré que l'hydrolyse du ferrite de sodium donne un hydrate de formule $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$; celui-ci perd son eau à basse température, avec formation du sesquioxyde cubique ($a_w = 8,32$). Cet hydrate, qui s'apparente fortement à la lépidocrocite, s'en distingue nettement par sa température de déshydratation et par la stabilité de l'oxyde cubique, qui possède un point de Curie vers 500° et ne se détruit qu'au-dessus de 700° . Il est hors de doute que des traces de ferrite de sodium subsistent, qui stabilisent le sesquioxyde cubique : celui-ci après recuit à 600° , n'a plus exactement le paramètre a_w du cubique pur (8,36 au lieu de 8,32) ce qui correspond à une teneur en soude de l'ordre de 0,5 o/o.

On peut remarquer :

1° Que l'action du ferrite de sodium, non ferromagnétique, dans l'abaissement du point de Curie est beaucoup plus forte que celles des ferrites ferromagnétiques; elle est analogue à celles de $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{GlO}$, de $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{Ag}^2\text{O}$, de $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{K}^2\text{O}$, dont les solutions limites possèdent respectivement leur point de Curie à 220° - 270° et 250° .

2° Que le domaine de solubilité de $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$, $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{Na}^2\text{O}$ est bien plus étendu que celui de Fe^3O^4 , $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{Na}^2\text{O}$ — ce qui indique une différence entre Fe^3O^4 et $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$. Il en résulte un fort abaissement du point de Curie pour $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$, au lieu d'un faible pour Fe^3O^4 . Le ferrite de potassium jouit des mêmes propriétés.

La coïncidence à la même température de 675° (24) des points de Curie des formes rhomboédrique et cubique du sesquioxyde de fer a amené certains auteurs (25) à penser

que seul le sesquioxyde cubique est ferromagnétique et que le rhomboédrique ne le serait que grâce à de petites quantités de variété cubique. Cette idée, doit être immédiatement rejetée après le seul examen des courbes dilatométriques. L'ampleur de l'anomalie de volume de la forme rhomboédrique, lors du passage au point de Curie, est telle qu'elle ne peut être le fait d'impuretés, et qu'on ne peut l'attribuer qu'à l'ensemble de la substance.

La possibilité de chauffer du $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ à température assez élevée sans risquer de le détruire nous a permis de réaliser un certain nombre d'essais.

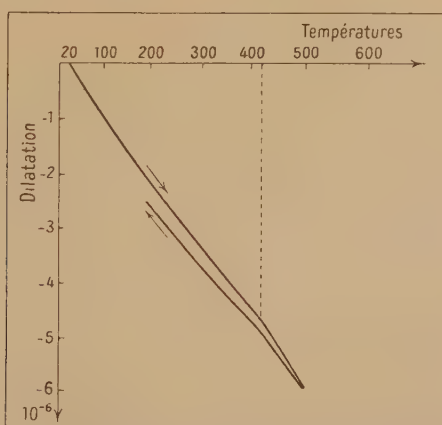


Fig. 19. — Analyse thermodilatométrique de sesquioxyde cubique stabilisé par 4,5 o/o NaOH (point de Curie à 415°).

Longueur de l'étalon de Néopyros : 6 cm. 5.

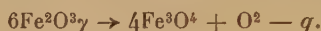
Longueur de l'échantillon : 1 cm. 5.

C) *Essai dilatométrique.* — Quelques grammes de sesquioxyde cubique à 4,5 o/o NaOH recuit à 700° , présentant un point de Curie à 415° , ont été humectés de benzine puis moulés sous presse en un bâtonnet. Après recuit d'une heure à 600° , on effectue un essai au dilatomètre mécanique Chévenard (longueur de l'échantillon : 1 cm. 5 longueur de l'étalon de Néopyros : 6 cm. 5).

La courbe (fig. 19) ressemble beaucoup à celle du Fe^2O^3 rhomboédrique et à celle du Fe^3O^4 . Comme celles-ci, elle présente l'anomalie de volume commune à tous les ferromagnétiques lors du passage au point de Curie.

Entre 0° et 400° , le coefficient de dilatation est constant, et de valeur 13×10^{-6} environ.

D) *Essai de dissociation.* — On sait (26) que le sesquioxyde cubique peut se dissocier suivant une réaction inverse de celle de sa formation par oxydation de la magnétite.



Cette opération se fait entre 300° et 500° dans le vide obtenu par une trompe à mercure Langmuir débitant sur le vide préliminaire produit par une pompe mécanique.

Hägg (27) dans une étude de l'oxydation de la magnétite, en vue de déterminer la constitution du sesquioxyde cubique, attribue cette réaction aux traces de mercure ou de vapeurs de caoutchouc en contact avec l'oxyde chauffé sous vide; il cite, comme preuve, l'impossibilité de cette opération si on interpose, entre l'appareil à vide et l'appareil de dissociation, un piège à air liquide.

Simon et Landgraf (28) ont répété les mêmes essais et eux non plus n'ont pu dissocier le sesquioxyde cubique qu'en présence de vapeurs de graisse.

Ces expériences, d'un intérêt capital au point de vue mécanisme de la réaction, ne pouvaient nous empêcher de conclure légitimement à la présence de sesquioxyde de fer cubique à la suite d'un essai positif. Des tentatives effectuées dans des conditions identiques en vue de dissocier le sesquioxyde rhomboédrique, ne montrent en effet jamais l'apparition d'une trace de magnétite.

Cependant nous avons tenu à contrôler les assertions de ces différents auteurs. On met en relation avec un groupe de pompage (pompe mécanique et trompe Langmuir) un appa-

reil uniquement constitué de tubes de pyrex soudés et comprenant un tube de dissociation maintenu à 400° , un piège plongé soit dans l'air liquide soit dans la neige carbonique. Cet ensemble ne comprend aucun rodage, aucun tube de caoutchouc et n'est souillé par aucune trace de graisse. La pression mesurée à la jauge thermoionique est égale à 2×10^{-5} mm. de mercure. Plusieurs échantillons de sesquioxyde cubique d'origines différentes ont été essayés et tous après chauffage sous vide à 450° pendant 2 à 3 heures, ont montré à l'analyse thermomagnétique exécutée à l'abri de l'air, des quantités plus ou moins importantes de magnétite.

Ce phénomène semble difficilement interprétable d'après les idées de Hägg (27) et de Verwey (29) sur la structure de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$; ces auteurs admettent, en effet, que l'oxydation de la magnétite provoque un départ d'ions Fe. Dans la maille du sesquioxyde cubique, il y aurait des nœuds, place normale du fer, non occupés. Ce serait un exemple de solution solide par soustraction (voir chap. III). Cette hypothèse revient à admettre que la magnétite et le sesquioxyde cubique ont des réseaux électronégatifs d'oxygène identiques. Dès lors on comprend mal la facile réversibilité de la réaction d'oxydation de la magnétite.

Nous avons appliqué au sesquioxyde cubique la méthode de dégazage des métaux décrite par Moreau, Chaudron et Portevin (30). L'échantillon est placé dans un tube à décharge dans le vide et fait fonction de cathode. Les gaz s'échappent sous l'effet du champ électrique appliqué, qui en fin d'opération, est de l'ordre de 200/volts/cm. Un échantillon de sesquioxyde cubique obtenu par oxydation de magnétite a fourni 15 cm^3 de gaz dont 13 cm^3 de gaz carbonique et 2 cm^3 d'oxygène. Le produit initialement jaune clair présente après l'opération une couche superficielle noire que l'analyse thermomagnétique révèle être de la magnétite. Pendant toute l'opération la température de l'échantillon est contrô-

lée : elle reste toujours inférieure à 150° et la plus grande partie de l'oxyde initial reste inaltérée.

Un essai mené dans des conditions identiques avec le sesquioxyde rhomboédrique ne donne aucune trace de magnétite ; le gaz recueilli est constitué uniquement par du gaz carbonique retenu par la poudre.

Il ne peut plus être question d'attribuer ce phénomène à l'action d'un réducteur : la présence d'oxygène dans les gaz exige que la réaction :



soit possible.

Le pourcentage de magnétite obtenu au cours de la dissociation par chauffage varie avec l'origine du produit. Aux températures où la réaction précédente est assez rapide, il se produit également la transformation du sesquioxyde cubique selon la réaction :



Pour les oxydes microcristallins (31), soit que la diffusion soit plus rapide, soit que la surface plus grande permette un départ en plus grande quantité, la vitesse de dissociation est déjà grande à une température où la deuxième réaction est encore très lente. Le taux de dissociation de ces oxydes sera élevé. L'oxyde ordinaire obtenu par oxydation de la magnétite bien cristallisée a un taux de dissociation faible car la deuxième réaction devient prépondérante. Enfin la mise en solution solide dans le sesquioxyde cubique, de ferrites métalliques, abaisse la tension d'oxygène au point que, dans certains cas, la dissociation n'est plus possible. C'est ainsi que nos essais sur les échantillons contenant 2 o/o de glucine, 4,5 o/o de soude ou 2 o/o de magnésie, ont été négatifs. On peut associer à ces faits une remarque afférente à la facilité de réduction. On a pu constater que les sesquioxydes cubiques stabilisés commençaient à se réduire à une température plus élevée que le sesquioxyde pur. Dans le cas

du ferrite de sodium en particulier, les termes les plus riches en soude semblent se réduire plus difficilement que les solutions solides à faible teneur.

Ces considérations permettent d'interpréter les faits suivants : le sesquioxyde cubique stabilisé par 2 o/o GIO ne se dissocie pas, tandis que les oxydes cubiques à bas point de Curie, qui se forment lors de la destruction du ferrite de glucinium, se dissocient. Dans le dernier cas, l'oxyde cubique se présente à l'état de grande finesse — indiqué par la courbe thermomagnétique — tandis que la réduction et l'oxydation conduisent à un oxyde bien cristallisé.

E) *Essai de mise en solution solide.* — Nous avons chauffé jusqu'à 700°, à l'analyse thermomagnétique, des mélanges de magnétite et de sesquioxyde cubique stabilisé. Les courbes thermomagnétiques sont irréversibles.

En effet, la magnétite reste indifférente devant le sesquioxyde cubique mais lui enlève, pour le prendre en solution solide, son ferrite stabilisant. L'oxyde cubique déstabilisé peut alors se transformer en oxyde rhomboédrique, d'où il résulte un abaissement de l'aimantation (cas de MgO et de GIO). Dans d'autres cas, il peut se dissocier sous vide dans l'ampoule de pyrex, en magnétite : l'aimantation ne varie alors que très peu (cas de NaOH), mais le point de Curie de la magnétite formée est abaissé de 30° par mise en solution solide de ferrite de sodium (voir ci-dessus Fe_2O_4 — $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}$).

Enfin, si l'on met en présence du sesquioxyde cubique stabilisé des ferrites cubiques ferromagnétiques, les mêmes phénomènes se produisent : le ferrite métallique prend en solution le ferrite stabilisant, et l'oxyde cubique se détruit (ici il ne peut se dissocier, car on opère à l'air). Dans un seul cas, les courbes thermomagnétiques sont réversibles : c'est lorsque le ferrite qu'on veut mettre en solution solide est précisément celui qui stabilise (cas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ stabilisé par MgO et de Fe_2O_3 , MgO).

On sait que le sesquioxyde cubique possède un diagramme Debye-Sherrer semblable à celui de la magnétite ; toutefois les raies d'interférence sont toujours floues, ne sont jamais aussi nettes que celles de l'oxyde initial, alors même que les courbes thermomagnétiques ont une allure parabolique normale. Il semble donc que les atomes de Fe ne subissent pas de grands déplacements, mais qu'il existe cependant des tensions dans le réseau. Ce fait joint à la différence des points de Curie (675° et 575°), à la différence de solubilité vis-à-vis des ferrites métalliques (Ni, Na) semble montrer que les atomes d'oxygène supplémentaires modifient légèrement le réseau électronégatif de la magnétite. Ce nouveau réseau instable pourrait perdre ses atomes d'oxygène supplémentaires (dissociation) ou se transformer en un réseau plus stable ($\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma \rightarrow \text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$).

Dans une étude de l'oxyde de chrome ferromagnétique (CrO^2), nous avons mis en évidence (32) l'existence d'un composé présentant certaines analogies avec le sesquioxyde de fer cubique. C'est un oxyde noir, solution solide d'oxygène dans le sesquioxyde de chrome, qui répond à la formule $8\text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}$ et qui possède un paramètre plus petit que le sesquioxyde ordinaire (5,27 au lieu de 5,33 Å). Par chauffage, il perd son oxygène supplémentaire et se transforme en sesquioxyde vert ordinaire.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. CHAUDRON et GIRARD. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **51** (1932), 436.
2. GIRARD et CHAUDRON. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **51** (1932), 998.
3. MICHEL et GIRARD. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **2** (1935), 678.
4. MICHEL et GIRARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 64.
5. HUTTIG et KITTEL. — *Z. anorg. Chem.*, **199** (1931), 129.
6. HUGGETT. — *Thèse Paris* (1928); *Ann. de Chimie* [10], **11** (1929), 447.
- 6 bis. HUGGETT et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **186** (1928), 1617.

7. GIRARD et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **196** (1933), 406.
8. HILPERT. — *Z. phys. Chem.*, B, **18** (1932), 291.
9. SOSMAN et HOSTETTER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **38** (1916), 807.
10. MEUNIER et BIHET. — *15^e Congrès de Chimie Industrielle* (1935).
11. CHAUDRON et GIRARD. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **51** (1932), 436.
12. CHAUDRON et GIRARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **193** (1931), 1418.
13. FORESTIER. — *Thèse Paris* (1928); *Ann. de Chim.* [10], **9** (1928), 57.
14. BENARD et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 766.
15. FORESTIER. — *C. R. Ac. Sc.*, **192** (1931), 842.
16. GOLDZTAUB. — *C. R. Ac. Sc.*, **196** (1933), 280.
17. FORESTIER et GALLAND. — *C. R. Ac. Sc.*, **193** (1931), 733.
18. FORESTIER et GUIOT-GUILLAIN. — *C. R. Ac. Sc.*, **199** (1934), 720.
19. PASCAL. — *Chimie Minérale*, VII, 20.
20. VAN BEMMELN. — *Z. anorg. Chem.*, **18** (1890), 126.
21. KRAUSE et ERNST. — *Z. anorg. Chem.*, **228** (1936), 352.
22. LEFEBVRE et LE CLERC. — *C. R. Ac. Sc.*, **203** (1936), 1378.
23. GIRARD et CHAUDRON. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **51** (1935), 998;
CHAUDRON et GIRARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **192** (1931), 97.
24. MICHEL et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 1191.
25. SNÆK. — *Physica*, **3** (1936), 463.
26. GIRARD. — *Thèse Lille*, 1935.
27. HÆGG. — *Z. Phys. Chem.*, B, **29** (1935), 95.
28. SIMON et LANDGRAF. — *Kolloïd Z.*, **74** (1936), 296.
29. VERWEY. — *Z. Krist.*, **91** (1935), 65.
30. MOREAU, CHAUDRON et PORTEVIN. — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935),
212.
31. GIRARD et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **196** (1933), 925.
32. MICHEL et BÉNARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 1316.

CHAPITRE III

LE SULFURE FERREUX ET SES SOLUTIONS SOLIDES

On rencontre, dans la nature, un certain nombre de sulfures de fer. Les uns répondent presque à la formule FeS^2 (pyrite, marcassite); les autres ont une composition proche de FeS (troïlite, pyrrhotine). La troïlite est considérée comme du FeS pur : elle est peu ou pas du tout ferromagnétique. « Pyrrhotine » est le nom générique d'un groupe d'espèces minérales présentant toujours, par rapport à FeS , un excès de soufre plus ou moins considérable. Les propriétés magnétiques des pyrrhotines sont très variables; certains échantillons accusent un ferromagnétisme puissant, tandis que d'autres sont difficilement attirables à l'aimant. Cependant, et malgré ces variations, l'aimantation des pyrrhotines est toujours supérieure à celle de FeS pur, et cet état de choses devait être attribué à la formation d'une solution solide de S dans FeS . Il semblait y avoir, ici encore, une exaltation du ferromagnétisme par la mise en solution solide d'un élément étranger, comme nous en avons déjà trouvé quelques exemples parmi les oxydes de fer (chap. II).

I. — LA PYRRHOTINE

Weiss (1) a mis en évidence l'existence dans la pyrrhotine d'un plan de facile aimantation ou « plan magnétique », et a pu déceler, par l'étude de la variation dans ce plan de l'intensité d'aimantation, que la symétrie hexagonale n'était

qu'apparente, due qu'elle était en fait à l'association de 3 prismes orthorhombiques; les losanges de base ont des angles de 120° .

Weiss et Kùnz (2) ont montré qu'elle possède un point de Curie vers 320° . Cependant, les phénomènes thermiques sont le plus souvent complexes, et ces auteurs ont été amenés à classer les différents échantillons en deux catégories : les pyrrhotines « réversibles », qui reprennent, après un chauffage à 450° une aimantation égale à celle qu'elles possédaient initialement; et les pyrrhotines « irréversibles », dont l'aimantation peut devenir, à la suite d'un traitement identique, de trois à quatre fois plus forte.

Autre anomalie singulière, tandis que tous les ferromagnétiques présentent au-dessus du point de Curie un paramagnétisme variable (loi de Weiss), la pyrrhotine possède un paramagnétisme constant.

Ziegler (3) remarque que la courbe aimantation-température de la pyrrhotine, d'allure parabolique, subit une chute brusque à 320° ; cependant, la parabole extrapolée vers son origine permet de fixer le point de Curie à 329° (voir aussi Weiss et Forrer (4)). Pour Chevenard (5), ce phénomène est en relation avec l'anomalie réversible, d'amplitude remarquable, qu'il observe sur ses courbes dilatométriques; il émet, le premier, l'idée qu'il pourrait y avoir là une « véritable transformation allotropique avec changement de phase ».

Weiss et Foex (6) admettent que « la substance subit une transformation allotropique dans le voisinage immédiat du point de Curie, à la suite de laquelle elle prend, au-dessus de ce point, un paramagnétisme indépendant de la température ».

Au point de vue cristallographique, le travail d'Alsen fait autorité (7). Il a établi que la pyrrhotine, la troïlite, le sulfure ferreux artificiel sont orthorhombiques et appartiennent tous au même type cristallin (B_8 d'Ewald-Hermann (8)).

Nous avons repris l'étude de la pyrrhotine en comparant

les résultats obtenus par l'analyse thermomagnétique avec les conclusions tirées de l'examen des diagrammes X (méthode Debye-Sherrer); l'analyse thermique différentielle et la dilatométrie ont apporté leur aide précieuse dans le contrôle.

La pyrrhotine dont nous disposions était faiblement ferromagnétique. Sa composition est :

Fe	61,6 o/o
S.	36,8 o/o
Total	<u>98,4 o/o</u>

ce qui peut s'écrire $\text{FeS} + 1,6 \text{ o/o}$. Le total de ces deux éléments ne donne pas 100, car il existe une certaine quantité, faible il est vrai, de gangue siliceuse et d'oxydes.

L'oxydation des sulfures déjà sensible à la température ordinaire, nous imposa l'obligation d'opérer tous les traitements thermiques (recuits, analyses thermomagnétiques) dans des ampoules de pyrex, vides d'air, ou, quand cette technique est inapplicable (analyse dilatométrique, analyse thermique différentielle), d'isoler de l'atmosphère oxydante par circulation d'un gaz inerte (CO_2). Cependant, si l'on pouvait ainsi éviter la progression de l'oxydation, il n'était pas possible d'éliminer les parties oxydées contenues dans le minéral. Un tri à la main permettait une séparation grossière, mais les dernières traces étaient enfermées et chauffées sous vide avec le sulfure. L'oxyde Fe_2O_3 réagit alors avec S, donne SO_2 et de petites quantités de magnétite qui se signalent à l'analyse thermomagnétique par le point de Curie à 575° .

Lors d'une première analyse thermomagnétique (fig. 20-1), le produit, pulvérisé, faiblement ferromagnétique, présente une aimantation qui décroît légèrement, jusqu'à 220° . Entre 220° et 240° , intervient un accroissement brusque, suivi immédiatement d'une chute rapide qui se termine à 320° . La courbe devient alors presque horizontale et montre, à 575° , de petites quantités de magnétite. Au refroidissement, après un coude

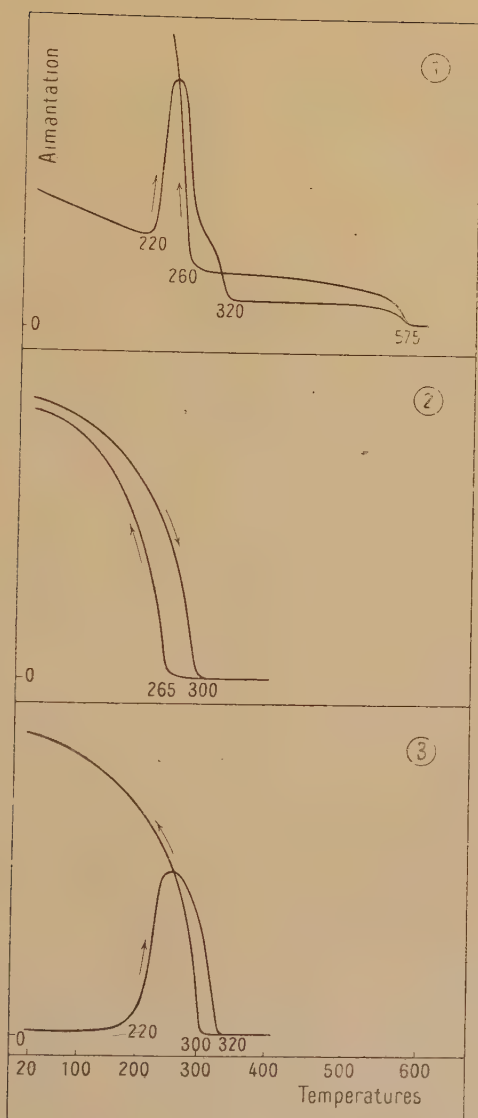


Fig. 20.

1. Analyse thermomagnétique de pyrrhotine naturelle.
2. Analyse thermomagnétique de pyrrhotine naturelle (2^e cycle).
3. Analyse thermomagnétique de pyrrhotine naturelle, recuite et trempée.

léger à 575° , la courbe reste presque horizontale jusqu'à 290° , où intervient une brusque remontée vers les fortes aimantations. Après retour à la température ordinaire, la pyrrhotine possède une intensité d'aimantation de 3 à 4 fois plus forte que l'intensité initiale.

L'anomalie positive irréversible ne se retrouve pas dans les cycles ultérieurs (fig. 20-2); ceux-ci présentent seulement vers 285° une anomalie magnétique réversible avec hystérésis. En effet, dans les conditions normales de chauffage et de refroidissement (7° à la minute), on ne peut superposer exactement les points caractéristiques, décalés en général d'une trentaine de degrés.

Des cycles successifs, poussés à des températures croissantes, indiquent que la transformation irréversible, au chauffage, se fait dans une zone très étroite de température : commencée à 220° , elle est achevée à 240° . Des recuits à 300° - 400° - 450° - 600° ne modifient plus l'intensité d'aimantation.

Cette anomalie positive aux environs immédiats d'un point de Curie (?) aurait pu correspondre au phénomène d'aimantation à chaud (chap. I). L'hypothèse est à rejeter pour plusieurs raisons :

a) Un chauffage préalable, en l'absence de tout champ, magnétique, au-dessus de 220° - 240° , fait disparaître l'anomalie; après ce traitement en effet, la courbe thermomagnétique est réversible.

b) La désaimantation de la pyrrhotine, par chauffage au-dessus du point de Curie puis refroidissement en l'absence de champ combiné avec l'agitation des grains, devrait, dans un champ faible, faire réapparaître l'anomalie. Il n'en est rien : l'aimantation subit simplement une baisse légère, et, lors d'un chauffage ultérieur, aucune anomalie positive n'apparaît. L'opération de la désaimantation a permis de faire ressortir l'anisotropie magnétique de la pyrrhotine suivant les différentes directions cristallographiques (voir chap. I).

Parallèlement à cette étude magnétique, on suivait, par les diagrammes Debye-Sherrer, les variations de la structure cristalline. On n'observait, à aucun moment, un arrangement différent du type B_8 , décrit par Alsen. Tout au plus remarquait-on dans la valeur des paramètres caractéristiques, de légères variations, tant dans les états naturels que dans les états recuits aux différentes températures. La variabilité des paramètres dépassait nettement l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales; néanmoins, on ne pouvait tirer, pour le moment du moins, aucune conclusion de ces diagrammes; bien plus, la question semblait devenir plus complexe.

A quel phénomène devait-on attribuer l'anomalie magnétique positive? On savait que le ferromagnétisme de la pyrrhotine est dû à la présence d'un excès de soufre en solution solide. On pouvait donc émettre l'hypothèse que l'accroissement de l'aimantation vers 220° est dû à la mise en solution solide du S dans le FeS. Mais, comme nous l'établissons plus loin, cette mise en solution solide exige une température qui ne se révèle pas inférieure à 500° environ. Il faut admettre qu'à l'état naturel, la solution solide existe déjà sous une certaine forme instable, peu ferromagnétique.

Les minéralogistes pensent que la pyrrhotine, comme la plupart des sulfures métalliques a dû se former dans les filons, par refroidissement brusque. Nous avons essayé de reproduire la pyrrhotine dans son état naturel par trempe à l'eau d'un échantillon chauffé à l'abri de l'air à 600° (ou à 450°). Cette tentative a réussi: l'échantillon obtenu, peu ou pas du tout ferromagnétique, présente à l'analyse thermomagnétique une courbe qui est de tous points identique à celle de la pyrrhotine naturelle (fig. 20-3).

Les échantillons trempés ont été examinés par la méthode Debye-Sherrer; on constate que tous les diagrammes présentent le même système de raies correspondant au type B_8 : seuls les paramètres cristallins subissaient de légères variations.

Etat	Paramètre cristallin		Forme
	<i>a</i>	<i>c</i>	
Etat naturel	3,44	5,69	(<i>a</i>)
Etat recuit	3,42	5,70	(<i>b</i>)
Etat trempé	3,44	5,69	(<i>a</i>)

Malgré la présence d'un seul type cristallin (B_8), la pyrrhotine semblait affecter deux états différents :

a) L'un, non ferromagnétique, stable à haute température, pouvant être maintenu à la température ordinaire par trempe de 450°-600° à 15°.

b) L'autre, fortement ferromagnétique, stable à basse température.

L'anomalie positive, irréversible, qu'on observe sur la pyrrhotine naturelle, ou sur un échantillon trempé, est donc le passage de la forme non ferromagnétique (*a*) métastable, à la forme (*b*) stable à froid.

La transformation réversible, avec hystérésis (275°-295°) est due au passage à l'état (*b*) stable à froid, à l'état (*a*) stable à chaud, non ferromagnétique, lors du chauffage, et lors du refroidissement à la transformation inverse.

On est autorisé à conclure que la pyrrhotine se présente sous deux états différents, appartenant au même type cristallin, et que la perte de ferromagnétisme qu'elle subit vers 320° correspond, non pas à un point de Curie, mais à un véritable changement de structure.

Nous avons pu caractériser cette modification par d'autres méthodes d'analyse physico-chimique.

L'analyse thermique différentielle met en évidence, sur un échantillon de pyrrhotine recuit, une anomalie endothermique faible débutant à 320° au chauffage — et, au refroidissement, une anomalie exothermique de même amplitude, débutant également à 320°.

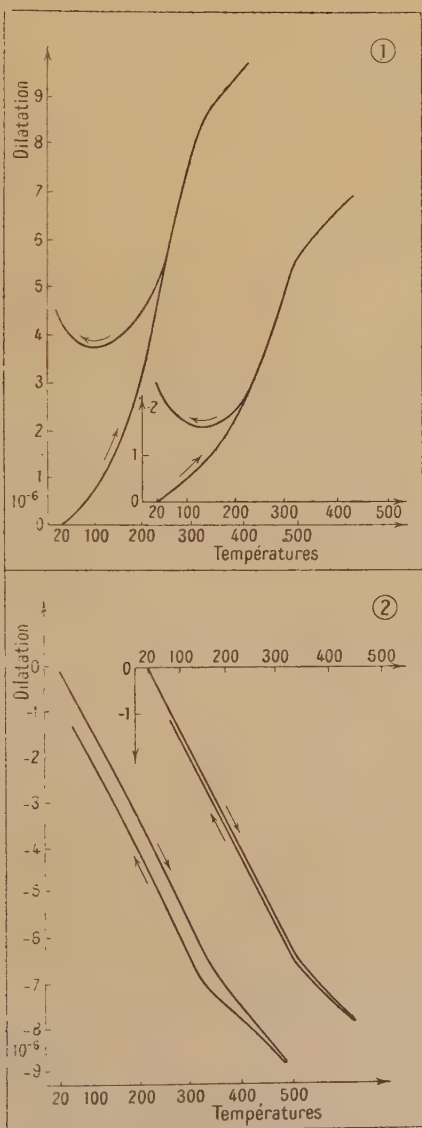


Fig. 21. — Courbes dilatométriques de :

1. Pyrrhotine naturelle, dans une direction perpendiculaire à l'axe.
Longueur de l'échantillon : 6 cm. 5.
Longueur de l'étalon de Pyros : 6 cm. 5.
2. Pyrrhotine naturelle, dans une direction parallèle à l'axe.
Longueur de l'échantillon : 2 cm. 6.
Longueur de l'étalon de Néopyros : 6 cm. 5.

L'analyse thermo-dilatométrique, déjà employée par Chevenard dans ce cas particulier, devait, non seulement mettre en évidence l'anomalie de dilatation due au changement de structure, mais encore faire ressortir la variation de propriétés physiques de la pyrrhotine, suivant les différentes directions cristallographiques.

Dans un premier essai, des blocs de pyrrhotine naturelle sont placés bout à bout, le plan feuilleté étant horizontal, sur le socle de silice du dilatomètre mécanique Chevenard. Dans ce cas, l'axe binaire principal du prisme orthorhombique est vertical, et le coefficient de dilatation que nous mesurerons correspondra au plan magnétique c'est-à-dire au paramètre a (fig. 21-1). La modification structurale se manifeste par une anomalie positive et par un changement dans la direction de la courbe. Après refroidissement, l'échantillon conserve un allongement résiduel. Un second cycle reproduit les mêmes phénomènes, y compris l'allongement résiduel. D'après Chevenard (5), la courbe stable ne serait atteinte qu'après 5 ou 6 chauffages, à 450° . L'anomalie réversible vers 300° , peut être attribuée au changement de structure. Quant au résidu de dilatation, il ne peut pas être dû au phénomène de détrempe (il ne serait en effet observable alors que sur la première courbe). Il trouve son origine dans l'oxydation que subit la pyrrhotine pendant l'analyse : c'est au départ de soufre qu'est due l'augmentation des paramètres « a » et « c » (voir $\text{FeS} - \text{S}$).

Nous avons exécuté un essai similaire dans une direction cristallographique différente. Les morceaux de pyrrhotine naturelle sont placés sur le socle en silice du dilatomètre de façon que le plan feuilleté soit vertical : la dilatation enregistrée (fig. 21-2) correspond ainsi à l'axe binaire principal c'est-à-dire au paramètre c . L'oxydation est évitée par une lente circulation de CO_2 à l'intérieur du four électrique. Un simple changement de direction marque le passage d'une variété à l'autre. L'effet de détrempe n'affecte nullement la

courbe. La réversibilité est d'ailleurs parfaite dès le premier chauffage.

Ces deux essais permettent d'une part de distinguer les

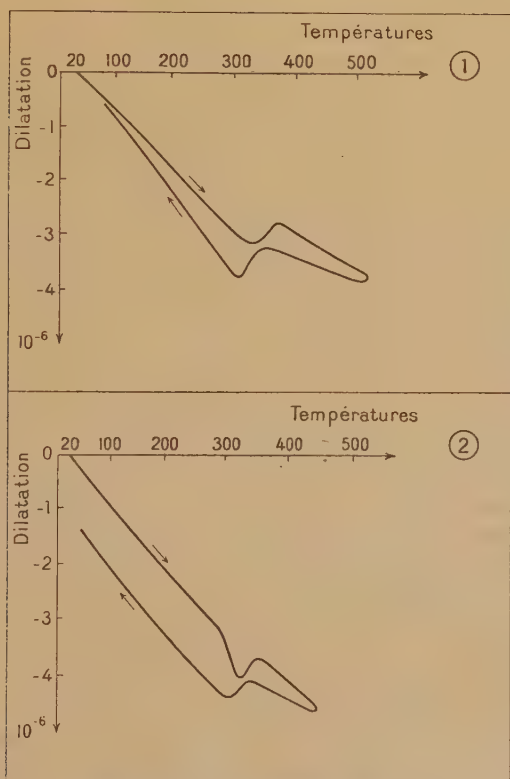


Fig. 22. — Analyse dilatométrique.

1. Pyrrhotine recuite, pulvérisée et agglomérée. Longueur du bâtonnet : 3 cm. 93.
2. Pyrrhotine pulvérisée, agglomérée puis trempée. Longueur du bâtonnet : 3 cm. 93.

plans qui sont affectés par la transformation allotropique et, d'autre part, de confirmer certaines conclusions déduites de l'étude des diagrammes X. Nous avons cherché à obtenir les

mêmes courbes sur un échantillon de pyrrhotine trempée mais après trempe, les blocs de pyrrhotine deviennent très friables et il n'est plus possible de les placer bout à bout sur le dilatomètre.

Cette difficulté fut tournée en opérant sur des bâtonnets de poudre de pyrrhotine recuite et agglomérée. La courbe dilatométrique qu'on obtient (fig. 22-1) est totalement différente de celles qu'on avait enregistrées précédemment. La dilatation observée ne correspond plus à une direction cristallographique déterminée, mais traduit la variation du volume total. La pyrrhotine recuite agglomérée prend, au chauffage, une expansion, au refroidissement une contraction, dues l'une et l'autre à la transformation allotropique; aucun résidu de dilatation ne subsiste. Il est facile de rendre compte de l'allure de cette courbe en combinant la dilatation suivant l'axe binaire (fig. 21-2) avec la dilatation suivant une direction perpendiculaire (fig. 21-1).

Le bâtonnet qui a servi à cette expérience est scellé dans un tube de pyrex sous vide, porté à 600° et trempé à 15° . Une courbe dilatométrique (fig. 22-2) enregistre, vers 240° , une anomalie négative (phénomène de détrempe) immédiatement suivie (320°) d'une anomalie égale et de sens opposé (transformation allotropique). Au refroidissement, on note uniquement l'anomalie à 320° ; le retour à la température ordinaire fait apparaître un résidu de dilatation négatif.

Les trois méthodes thermomagnétique, dilatométrique et thermique étaient d'accord pour faire admettre que la pyrrhotine (9) présente vers 320° un changement de structure, qui se signale par :

- a) une anomalie dilatométrique ;
 - b) une anomalie thermique ;
 - c) une anomalie magnétique ;
- toutes trois réversibles avec hystérésis.

d) la possibilité de tremper, c'est-à-dire de maintenir à froid, métastable, la forme paramagnétique stable à chaud.

Seule, la méthode d'analyse cristalline par les rayons X ne semblait pas apporter une contribution fructueuse au problème.

Les diagrammes X obtenus avec le rayonnement du fer (K_α et K_β) présentaient tous les raies caractéristiques du type B_8 — et ceci quel que soit l'état (naturel, recuit, trempé) sous lequel se trouvait la pyrrhotine. Cependant, dans les états recuits, certaines raies subissaient des modifications d'allure et d'intensité. Des diagrammes de précision obtenus avec le rayonnement K_α du Cr (K_β était éliminé par un filtre de V_2O_5) confirmèrent cette manière de voir. Il était difficile d'attribuer ces modifications à une impureté puisqu'elles n'apparaissaient que sur certains diagrammes. Force nous était, pour trancher la question, d'accumuler les renseignements en modifiant certains facteurs.

Ces résultats :

- confirment les observations d'Alsen (7) qui n'a jamais vu de changement de type cristallin ;

- rendent compte des phénomènes observés par Weiss et Künz (2) et de la classification en pyrrhotine « réversible » et « irréversible » que ces auteurs en avaient déduite ;

- expliquent le paramagnétisme constant présenté par ce minéral au-dessus de 320° .

II. — SULFURE DE FER PRÉCIPITÉ

La solution complète du problème de la pyrrhotine, en particulier l'explication de la variation des paramètres cristallins, rendait nécessaire d'effectuer, sur des sulfures artificiels, homogènes, exempts d'impuretés, des déterminations magnétiques et structurales. Il importait également de préciser le rôle des atomes de S en excès dans la production et dans l'intensité du ferromagnétisme, d'autant que les différents auteurs n'attribuaient à FeS ni ferromagnétisme ni modification vers 300° .

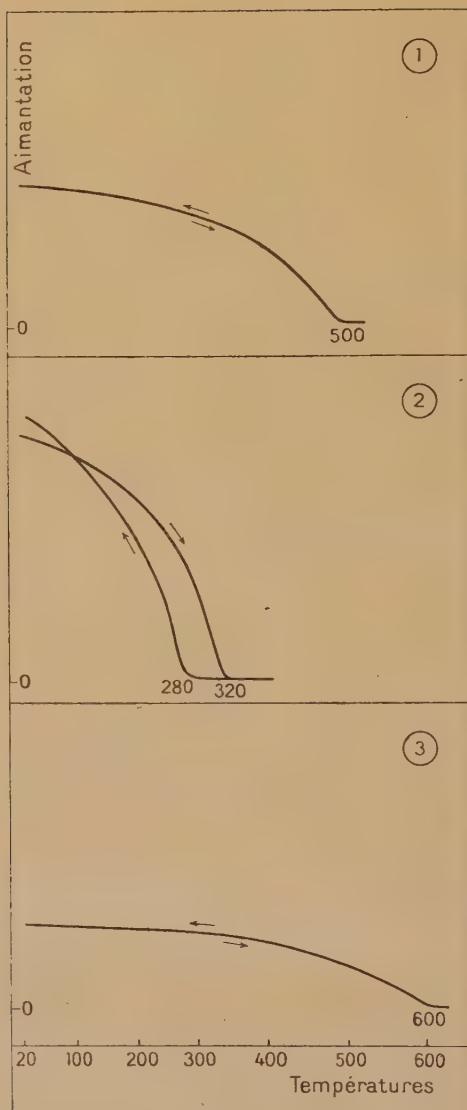


Fig. 23. — Analyse thermomagnétique.

1. Sulfure brut de précipitation (solution solide $\text{FeS} - \text{S}$, pauvre en soufre du type FeS).
2. Sulfure brut de précipitation (solution solide $\text{FeS} - \text{S}$ riche en soufre du type pyrrhotine).
3. Sulfure ferreux pur.

Nous avons préparé du sulfure ferreux en précipitant une solution de sel ferreux par un sulfure alcalin : le sulfure noir qui se forme est microcristallin. Pour l'observer cristallisé, il suffit de le recuire, en tube scellé, sous vide, pendant quelques heures à 600° . On pensait obtenir ainsi un composé bien défini ; mais les courbes thermomagnétiques, réversibles révèlent que les différentes préparations, légèrement ferromagnétiques voient leur aimantation décroître avec la température et s'annuler entre 475° et 575° . Ce point est un véritable point de Curie car l'essai de trempe de 800° à 15° est négatif (fig. 23-1).

Nous avons pensé que cette variation du point de Curie était due à l'inconstance de la teneur en S par suite de la formation par oxydation, d'une quantité plus ou moins grande de sel ferrique, lors de la précipitation.

Pour juger de l'exactitude de cette hypothèse, nous avons volontairement laissé le sel ferreux s'oxyder à l'air avant sa précipitation. Le précipité, qui, après recuit à 600° , est doué d'un ferromagnétisme fort, présente à l'analyse thermomagnétique (fig. 23-2) une modification réversible avec hystérésis. Il peut être maintenu, à la température ordinaire, dans l'état paramagnétique par trempe de 600° à 15° . On voit qu'il possède une transformation identique à celle de la pyrrhotine : les diagrammes X, d'ailleurs, s'ils montrent une variation des paramètres, présentent tous le même type, que l'examen ait lieu sur l'état trempé ou sur l'état recuit.

Ainsi, toutes nos préparations contenaient un excès de S. On l'élimine en dissociant, sous vide à 600° , le précipité préalablement recuit à l'abri de l'air. Si ce traitement est appliqué pendant des temps croissants, la température de la transformation allotropique s'abaisse de 320° à 230° tandis que la susceptibilité décroît ; puis brusquement une discontinuité apparaît qui abaisse fortement l'intensité d'aimantation et rejette le point caractéristique à haute température (475°).

Il s'agit là d'un véritable point de Curie, ainsi que le montre la disparition de la possibilité de trempe. Si la dissociation continue, la température de ce point de Curie s'élève jusqu'à 600°, tandis que l'intensité d'aimantation diminue encore. A partir de ce moment, ni la température du point de Curie ni la susceptibilité ne se modifient plus, même si on prolonge l'opération (fig. 23-3).

C'est ce sulfure indissociable que nous considérons comme du sulfure ferreux pur. Bien que ce soit un ferromagnétique faible et qu'il appartienne au système orthorhombique, il n'est pas magnétiquement dur. Alors que sa susceptibilité magnétique est du même ordre de grandeur que celle de $\text{Fe}_2\text{O}_3_\alpha$ sa courbe thermomagnétique est réversible et ne présente pas d'aimantation à chaud.

Le sulfure ferreux a donc pour principaux caractères :

- a) d'être un ferromagnétique faible, mais facilement saturable (pas d'aimantation à chaud);
- b) de posséder un point de Curie à 600° (fig. 22-3);
- c) de présenter un diagramme Debye-Sherrer correspondant exactement au type B_8 .

Les paramètres cristallins sont :

$$a = 3,43 \text{ \AA} \qquad c = 5,75 \text{ \AA}.$$

L'étude du FeS précipité permet de formuler la conclusion suivante : puisque le sulfure ferreux, faiblement ferromagnétique possède un point de Curie à 600°, la modification « type pyrrhotine » est due à la mise en solution solide d'un excès de S déjà important.

III. — SOLUTIONS SOLIDES FeS — S

Nous venons de voir, à propos de la préparation de FeS pur, que les solutions solides FeS — S présentent, selon leur teneur en S, soit un changement de structure, soit un point de Curie ; et que l'intensité d'aimantation varie dans de lar-

ges limites. L'étude systématique du diagramme FeS — S devait, en englobant les résultats obtenus expliquer certains faits ininterprétés (variation des paramètres cristallins).

La température de mise en solution solide du S dans FeS fut déterminée à l'appareil thermomagnétique par recuit d'un mélange FeS + 10 o/o S; à des températures progressivement croissantes. Ce n'est qu'à 550° que la réaction commence. La préparation des solutions solides FeS — S est très simple : elle consiste en un recuit sous vide, à 600° pendant 12 heures, d'un mélange en proportions calculées de FeS et de S, pour les solutions riches —, de FeS pur et d'une solution FeS — S, pour les termes pauvres en S.

Il est bien évident que la précision sur la teneur des termes pauvres en soufre est un peu illusoire. La préparation de la solution solide FeS + 0,01 o/o nécessite, en effet, 8 pesées correspondant aux préparations de :

FeS + 10 o/o S, FeS + 1 o/o S, FeS + 0,1 o/o S et enfin FeS + 0,01 o/o S.

Les valeurs indiquées devront donc être considérées comme un ordre de grandeur plutôt que comme des chiffres exacts. D'ailleurs, la préparation des solutions solides à teneur très faible en S se heurte à une difficulté, celle d'obtenir une répartition homogène du S. Pour obvier à cet inconvénient, on emploie la méthode de dissociation qui, elle, permet d'obtenir un produit homogène. Seulement, cette méthode rend impossible la détermination exacte de l'excès de soufre : c'est pourquoi les produits ainsi obtenus seront dans nos tableaux, accompagnés de la mention « Par dissociation ».

L'analyse thermomagnétique permet de classer ces différents produits en deux catégories :

Le *groupe I* comprend ceux dont la teneur en excès de S est inférieure ou égale à 0,01 o/o. Ils sont doués d'un ferromagnétisme faible, possèdent un point de Curie (fig. 24-1), ne présentent pas de phénomène de trempe ; par conséquent leurs paramètres cristallins ne sont pas influencés par

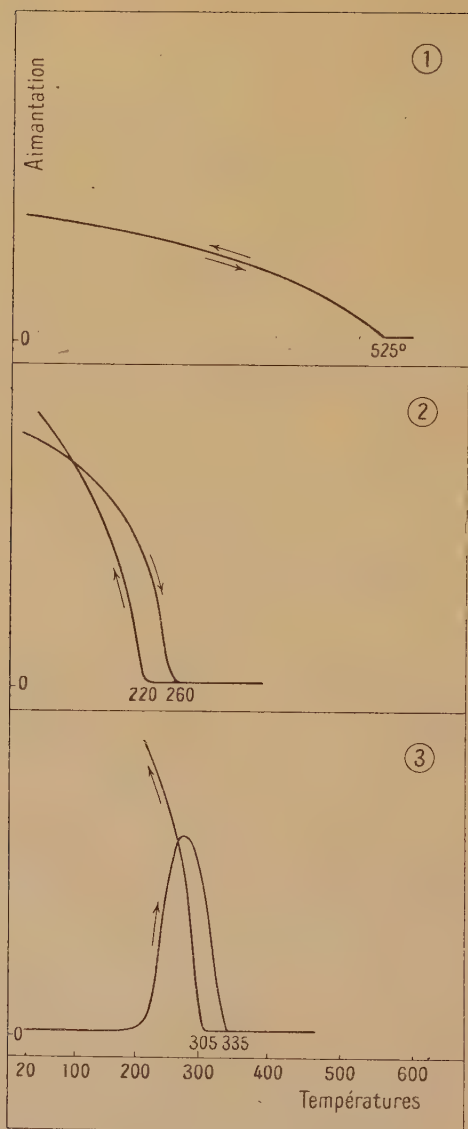


Fig. 24. — Analyse thermomagnétique.

1. Solution solide $\text{FeS} + \epsilon \text{ o/o S}$ ($\epsilon < 0,01 \text{ o/o}$).
2. Solution solide $\text{FeS} + 0,8 \text{ o/o S}$ (recuite).
3. Solution solide $\text{FeS} + 5 \text{ o/o S}$ (trempee),

les traitements thermiques. Les diagrammes X de ces composés sont superposables à celui de FeS pur (Type B₈ normal). Ces propriétés nous ont permis de les appeler : « Solutions solides du type FeS ».

Le *groupe II* comprend ceux dont la teneur en S est supérieure à 0,01 o/o. Ils sont doués d'un ferromagnétisme fort, possèdent une modification du type pyrrhotine (fig. 24-2) et peuvent, par effet de trempe (fig. 24-3) se présenter à la température ordinaire en un état paramagnétique doué de para-

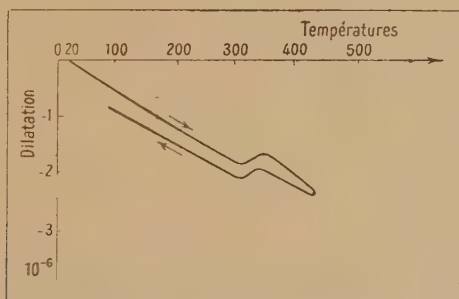


Fig. 25. — Analyse dilatométrique d'une solution solide FeS + 5 o/o (recuite).

Longueur de l'étalon de Néopyros : 6 cm. 5.

Longueur du bâtonnet : 3 cm. 44.

mètres ($a' - c'$) légèrement différents de ceux de l'état recuit ($a - c$). Les diagrammes X présentent toujours le même système de raies (type B₈), mais certaines particularités se signalent dans les états recuits. Ces propriétés caractérisent le type de solution solide dit type « pyrrhotine ». Un essai dilatométrique indique que ces solutions solides possèdent les mêmes caractères que les pyrrhotines naturelles (fig. 25). Lorsque la teneur en S croît, atteint, puis dépasse 6 o/o, les différents caractères (température de la transformation, paramètres cristallins ac et $a'c'$) restent fixes, tandis que l'intensité d'aimantation, après un maximum, commence à décroître. La limite de solution solide est atteinte : dès

10 o/o apparaissent, sur le diagramme X, les raies les plus intenses de la pyrite.

Le tableau I et les courbes de la figure 26 résument les résultats obtenus par l'analyse thermomagnétique et l'examen des diagrammes X. Sont représentées les variations de :

θ_1 : point de transformation des « pyrrhotines ».

θ_2 : point de Curie.

a, c : paramètres cristallins de l'état recuit.

a', c' : paramètres cristallins de l'état trempé.

X : Aimantation.

Il est nécessaire de connaître la précision de ces déterminations :

1° Les points de Curie θ_2 sont déterminés à l'appareil thermomagnétique. La superposition des anomalies au chauffage et au refroidissement est bonne et les erreurs de lecture sont de l'ordre du 1/2 millimètre. On admet que θ_2 est connu à $\pm 3^\circ$.

2° Quand il y a transformation allotropique, les points caractéristiques au chauffage et au refroidissement sont décalés d'une trentaine de degrés — ceci dans les conditions normales de l'analyse (7° à la minute). La précision du point de chaque température est toujours de $\pm 3^\circ$; dans les tableaux et courbes nous n'utilisons qu'une seule température, moyenne entre les 2 lectures.

3° La détermination de la valeur du paramètre a (ou a') se fait sans difficulté, une des raies les plus intenses du diagramme X se rapporte en effet aux plans 110 et donne directement $\frac{a}{2}$. L'angle de réflexion est de l'ordre de 34° ($n = 1$) et pour des chambres d'examen de 57 mm. 3 de diamètre, la distance de 68 mm. était obtenue à 1/4 de mm. près. Cette erreur englobe l'erreur de lecture et l'erreur de contraction de pellicule : a est ainsi connu à $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Il en va tout autrement dans la détermination de c . On pouvait croire que les interférences relatives aux plans 100,

donneraient une bonne approximation : pour le premier ordre ($n = 1$) l'angle de réflexion est voisin de 19° , pour le second, voisin de 42° . Mais comme nous le montrerons plus loin, l'allure de ces raies se modifie lors des mises en solution solide : elles se dédoublent, deviennent floues et sont toujours faibles. On ne pouvait attendre de ces mesures aucune précision. Nous avons déterminé c (et c') grâce à une raie fine et intense du diagramme. L'interférence sur les plans 102 correspond à un angle de 28° environ et la distance correspondante se calcule par la formule :

$$d_{102} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2} + \frac{4}{c^2}}} = \frac{ac}{\sqrt{4a^2 + \frac{4c^2}{3}}}.$$

Ici encore admettons une erreur de 0 mm. 25 (lecture et contraction) sur une distance de 56 mm. environ. Tous calculs faits, on peut admettre que c est connu à $\pm 0,03 \text{ \AA}$.

4° L'aimantation est soumise non pas à une mesure réelle, mais à un repérage, par comparaison des déviations observées à l'appareil thermomagnétique : cette comparaison porte sur un poids constant, dans un champ constant. Le chiffre 10 signifie que, pour un poids de 100 mg. lorsque l'électroaimant est excité par un courant de 1 ampère, la déviation obtenue est de 10 mm.

Le diagramme FeS — S ainsi établi au double point de vue magnétique et structural conduit à formuler quelques remarques :

1° La discontinuité vers 0,01 0/0 S est marquée :

— par le passage d'un ferromagnétique à point de Curie à un ferromagnétique présentant une transformation allotropique ;

— par une variation brusque des paramètres (états recuits) sans changement de type cristallin ;

— par une variation brusque de l'aimantation.

2° Il semble que les courbes de variation de a' et c' aient

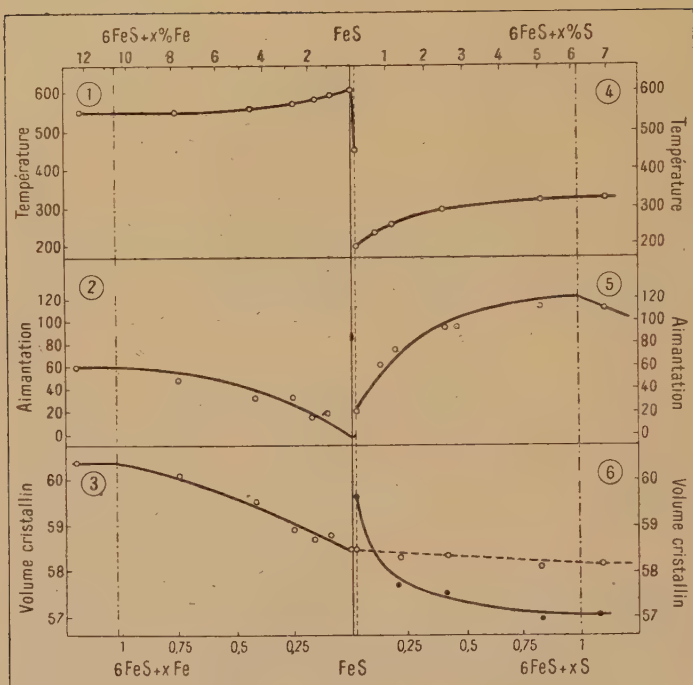


Fig. 26.

1. Solutions solides FeS — Fe :

Courbe 1 : Variation du point de Curie.

Courbe 2 : Variation de l'aimantation.

Courbe 3 : Variation du volume cristallin.

2. Solutions solides FeS — S :

Courbe 4 : Variation de la température du point de transformation.

Courbe 5 : Variation de l'aimantation (état recuit).

Courbe 6 : Variation du volume cristallin.

Trait plein : état recuit.

Trait pointillé : état trempé.

L'échelle supérieure des abscisses exprime la teneur de l'élément d'addition en pour cent; l'inférieure, en atomes pour 6 FeS.

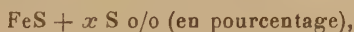
Les traits verticaux discontinus indiquent les limites de solution solide.

Le trait vertical pointillé indique la discontinuité lors de l'apparition des pyrrhotines.

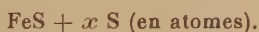
pour origine les valeurs caractérisant le sulfure pur : elles prolongeraient ainsi celles des solutions solides de la première zone,

3° Lorsque la limite de solution solide est atteinte (6 o/o) l'addition d'un excès de soufre provoque la formation de bisulfure qui se présente sous sa forme stable (pyrite).

L'existence des composés de formules Fe^2S^3 , Fe^3S^4 , ne doit pas être considérée comme réelle. De même, il faut rejeter les différentes formules proposées pour rendre compte de la composition, d'ailleurs variable, des pyrrhotines, formules telles que Fe^7S^8 , $\text{Fe}^{11}\text{S}^{12}$, et, en général, $\text{Fe}^n\text{S}^{n+1}$, avec $n > 7$. Il est de beaucoup préférable d'explicitier dans la formule le rôle, spécial et important, que joue l'excès de S par rapport à FeS, en indiquant qu'il y a solution solide. On pourrait, écrire, par exemple :



ou :



4° Si l'on admet avec Forrer (10) que les limites de solution solide doivent s'interpréter par des considérations physiques et cristallographiques, et non par une formule chimique, il serait possible d'attribuer à la solution limite, le symbole $(6\text{FeS} + \text{S})$, soit un atome de S par groupe de 6 molécules de FeS. On retrouve ici une sorte d'élément de symétrie sénaire que tend parfois à réaliser la pyrrhotine par association de 3 prismes orthorhombiques élémentaires.

De ce diagramme découle immédiatement l'interprétation de quelques phénomènes :

1° *Les paramètres de la pyrrhotine.* — Les paramètres cristallins observés pour la pyrrhotine s'interprètent très facilement. Les valeurs obtenues à l'état naturel ou trempé (3,44 — 5,69) et dans l'état recuit (3,42 — 5,70) se placent

bien dans le diagramme $\text{FeS} - \text{S}$ sur l'ordonnée correspondant à la composition $\text{FeS} + 1,6 \text{ o/o S}$.

2° *La préparation du FeS pur.* — Nous savons que, par dissociation d'une solution solide assez riche en S, la température du point de transformation s'abaisse, puis que brusquement apparaît un point de Curie à température plus élevée (500-600°). Les diagrammes X montrent que, pour des temps croissants de dissociation, les paramètres cristallins augmentent puis subissent une discontinuité à la suite de laquelle ils restent fixes. Le diagramme $\text{FeS} - \text{S}$ indique que ces phénomènes traduisent bien la perte progressive de l'excès de S par rapport à FeS.

3° *Dissociation des bisulfures.* — On sait (11 à 15) que le bisulfure de fer, FeS^2 , sous ses deux formes allotropiques, pyrite et marcassite, perd une partie de son S par chauffage dans le vide. Nous avons suivi, par l'analyse thermomagnétique et par les diagrammes Debye-Sherrer, la marche de cette réaction. La dissociation s'effectue à 600° dans un tube de pyrex où l'on entretient un vide de l'ordre de 10^{-2} mm. (pompe à palette, trompe Langmuir). A cette température, la marcassite se transforme rapidement en pyrite (11 et 16) : c'est ainsi que s'explique le fait que le rythme de départ du S est le même pour les deux minéraux. Le tableau ci-contre résume nos résultats.

La précision dans la détermination de l'excès de soufre diminue quand cet excès décroît : c'est qu'en effet, pour les faibles teneurs, toute l'imprécision de l'analyse se reporte sur ce chiffre.

Les valeurs des paramètres, tant dans les états trempés que dans les états recuits, la température du point caractéristique s'expliquent par une simple lecture du diagramme $\text{FeS} - \text{S}$. La variation de la teneur en soufre, en fonction du temps de dissociation indique que le rythme du départ de soufre subit

Produit	Analyse		Formule	Magnétisme	Paramètres		
	Fe	S			Recuit <i>a</i>	Trempe <i>a'</i> <i>c'</i>	
1° Marcassite.							
Marcassite naturelle	49,9	49,2	FeS + 0,73 S — FeS + 26,5 o/o S	Non magnétique	—	—	—
Dissociation 1 h. à 600°	60,1	32,2	FeS + 0,14 S — FeS + 5,2 o/o S	$\theta_1 = 310^\circ$	3,41-5,67	—	—
Dissociation 4 h. à 600°	60,6	35,6	FeS + ε S — FeS + ε o/o S	$\theta_2 = 575^\circ$ (Fe ³ O ⁴)	3,43 5,75	—	3,43-5,75
2° Pyrite.							
Pyrite naturelle	47,9	51,9	FeS + 0,90 S — FeS + 32 o/o S	Non magnétique	—	—	—
Dissociation 10 min. à 600°	54,8	45,6	FeS + 0,612 S — FeS + 22 o/o S	Légèrem. ferromagnétique $\theta_1 = 320^\circ$	3,41-5,67	—	3,45-5,65
Dissociation 20 min. à 600°	53,9	45,9	FeS + 0,52 S — FeS + 20 o/o S	Légèrem. ferromagnétique $\theta_1 = 320^\circ$	3,41-5,67	—	3,45-5,65
Dissociation 50 min. à 600°	61,8	38,9	FeS + 0,10 S — FeS + 3 o/o S	Fortem. ferromagnétique $\theta_1 = 300^\circ$	3,42-5,69	—	—
Dissociation 80 min. à 600°	63,1	36,8	FeS + 0,01 S — FeS + 0,5 o/o S	Fortem. ferromagnétique $\theta_1 = 240^\circ$	3,44-5,74	—	—

un changement brusque pour une teneur en soufre voisine de 5 o/o, qui est précisément celle de la solution solide limite de S dans FeS.

L'allure de ce phénomène, les valeurs des paramètres cristallins, indiquent que la dissociation de FeS se fait suivant le schéma suivant :

Teneur en S (o/o)	Réactions	
de 32 à 6	$\text{FeS}^2 \rightarrow (6\text{FeS} + \text{S})$	(1)
de 6 à 0	$(6\text{FeS} + \text{S}) \rightarrow \text{FeS}$	(2)

Les réactions (1) et (2) se font à des vitesses très différentes. Alors que la réaction (1), très rapide, fait passer la teneur de S de 32 à 6 en moins d'une heure, il faut deux heures à la réaction (2) pour passer de la solution solide limite au FeS pur. On ne peut d'ailleurs pas juger facilement du résultat obtenu pas l'analyse thermomagnétique, car le point de Curie — 575° — décelant la présence de magnétite, devient prépondérant quand l'aimantation du sulfure décroît.

IV. — SYSTÈMES FeS — MÉTALLOÏDE

La dissociation des pyrrhotines artificielles conduit, nous l'avons vu, au sulfure pur correspondant à la composition $\frac{(\text{FeS})}{\text{S}} = 1$; une opération prolongée ne permet pas d'obtenir une teneur en soufre plus basse. Nous avons pensé que les atomes de soufre supplémentaires jouaient un rôle spécial et que, peut-être, certains métalloïdes, de propriétés physiques voisines de celles du soufre, pourraient en se dissolvant dans le sulfure ferreux avoir une action analogue (17).

Ce rôle spécial, nous l'avons fait jouer non seulement aux homologues du soufre, le sélénium, le tellure et le tungstène, mais encore à l'arsenic et au titane. Les différentes solutions solides se préparent par recuit sous vide (12 heures à 600°).

de quantités pesées de sulfure pur et de poudre de l'élément d'addition.

Pour le sélénium et l'arsenic, les diagrammes complets ont été établis tandis que le tellure, le titane et le tungstène n'ont donné lieu qu'à quelques essais. Les tableaux I et II résument les résultats de nos expériences.

On retrouve dans la zone de solubilité de l'élément d'addition, une ligne de discontinuité séparant deux groupes de solutions solides :

a) Le premier groupe comprend des solutions solides dont la teneur en métalloïdes est inférieure ou égale à a o/o : elles appartiennent au type sulfure de fer. Leur point de Curie se situe entre 550° et 600° .

b) La discontinuité se traduit par l'apparition des « pyrrhotines » et provoque une variation brusque des paramètres (état recuit) et un accroissement brutal de l'aimantation. Ces « pyrrhotines » peuvent exister sous deux états : l'un ferromagnétique dont le diagramme X présente quelques particularités, l'autre paramagnétique qu'on observe à l'état trempé, dont le diagramme X correspond au type B_8 pur.

Le domaine des « pyrrhotines » s'étend jusqu'à la limite de solubilité (b o/o). Cette teneur dépassée, les différentes caractéristiques (paramètres, point de transformation) restent invariables. Bientôt d'ailleurs les diagrammes X indiquent la présence d'une deuxième phase. Le tableau II donne les valeurs de a et b pour chaque élément et les caractères de la solution solide.

Il résulte de ce tableau que le point de transformation reste dans la même zone de température quelle que soit la nature de l'élément et que, de même, les paramètres cristallins atteignent des valeurs comparables.

L'expression de la limite de solubilité mérite une attention particulière. Alors que pour les éléments bivalents (S, Se, Te, Ti, Tu), la limite conserve une expression constante

Données numériques relatives au

Teneur de l'addition o/o	Nature de l'addition	Soufre						Point caractéris- tique		
		Point caractéris- tique		Aiman- tation (*)	Paramètres Etat recuit		Paramètres Etat trempé			
		de Curie	de transf.		a	c	a'	c'	de Curie	de transf.
0		600°		0,01	3,43	5,75			600°	
—		575°		1	—	—				
—		565°		—	—	—			595°	
—		525°		5	3,43	5,75				
—		500°		—	—	—			590°	
0,01			200°	20	3,46	5,76	3,43	5,74		
0,05			215°	25	3,45	5,75	—	—		
0,10			220°	25	—	—	—	—		200°
0,25			225°	30	3,45	5,75	—	—		205°
0,50			235°	35	3,44	5,74	—	—		
1			260°	52	3,43	5,72	3,44	5,70		215°
2			285°	80	3,43	5,70	3,45	5,67		220°
4			310°	100	3,41	5,67	3,45	5,65		225°
6			320°	120	3,41	5,67	3,45	5,65		
8			—	—	—	—	—	—		
10			320°	80	3,41	5,67	3,45	5,65		245°
12										250°
16										250°

(*) Nous rappelons que l'unité d'aimantation est choisie arbitrairement (v

Diagrammes : FeS-Métalloïde.

Sélénium					Arsenic						
Aimantation	Paramètres Etat recuit		Paramètres Etat trempé		Point caractéristique		Aimantation	Paramètres Etat recuit		Paramètres Etat trempé	
	a	c	a'	c'	de Curie	de transf.		a	c	a'	c'
0,01	3,43	5,75			600°		0,01	3,43	5,75		
2	3,43	5,75			575°		0,8	3,43	5,75		
4	3,43	5,75			555°		4	3,43	5,75		
						245°	25	3,47	5,77	3,43	5,74
						245°	30	3,46	5,76	—	—
28	3,45	5,78	3,43	5,75		250°	40	3,45	5,75	—	—
35	3,45	5,78	—	—		250°	45	3,45	5,75	—	—
						260°	45	3,44	5,74	3,44	5,72
40	3,44	5,77	3,44	5,70		275°	50	3,44	5,74	3,45	5,71
45	3,43	5,75	—	—							
50	3,43	5,73	3,44	5,66		285°	75	3,44	5,68	3,46	5,64
						285°	75	3,44	5,68	3,46	5,64
72	3,42	5,69	—	—							
80	3,42	5,66	3,45	5,64		285°	60	3,44	5,68	3,46	5,64
50	3,42	5,66	3,45	5,64							

TABLEAU II

Propriétés de la solution solide limite du type Pyrrhotine								
Nature de l'addition	Teneur en o/o de la limite de la zone FeS	Teneur en o/o de l'élément d'addition	Formule en atomes	Température du point de transformation	Paramètres en Å			
					Etat recuit		Etat trempé	
					a	c	a'	c'
S	0,01	6	6 FeS + S	320°	3,41	5,67	3,45	5,65
Se	0,1	13	6 FeS + Se	250°	3,42	5,66	3,45	5,64
As	0,01	5	18 FeS + As	280°	3,44	5,68	3,46	5,64
Te	env. 1 o/o	24	6 FeS + Te	260°	3,44	5,69	—	—
Ti	—	9	6 FeS + Ti	290°	3,44	5,70	—	—
W	—	35	6 FeS + W	280°	3,43	5,68	—	—

($6\text{FeS} + \text{X}$), l'arsenic trivalent présente une limite bien inférieure ($18\text{FeS} + \text{As}$).

V. — SYSTÈMES FeS — MÉTAL

L'étude des différentes pyrrhotines révélait l'aptitude particulière présentée par le sulfure ferreux à dissoudre les éléments d'allure métalloïdique. Il est vrai que cette mise en solutions solides s'accompagnait de fortes perturbations magnétiques qui pouvaient être attribuées au fait que ces éléments électro-négatifs sont doués d'un rayon ionique important. Il fallait de toute nécessité pour infirmer ou confirmer cette hypothèse, essayer la mise en solution solide dans FeS d'ions électropositifs doués d'un rayon ionique faible (Fe , Ni ...).

Cette mise en solution solide est possible et se fait à la même température que pour les métalloïdes. C'est ainsi que les éléments suivants peuvent se dissoudre : Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Ag , Cd , Sb , Pb , Bi . Les mêmes méthodes d'investigation ont montré que dans tout le domaine de solubilité de ces métaux il existait un seul type de solution solide : le type FeS .

Pour des teneurs croissantes en addition, le point de Curie s'abaisse lentement à partir de 600° jusqu'aux environs de 550° , les paramètres cristallins augmentent légèrement et acquièrent des valeurs comparables tandis que l'aimantation croît fortement (18).

Il faut cependant signaler que, dans une zone étroite voisine de FeS pur, pour des teneurs très faibles en addition métallique, il semble apparaître des composés du type pyrrhotine, et ceci quelle que soit la nature du métal inséré. Comme ce point particulier n'a pu être élucidé, il n'en sera pas fait mention dans les tableaux et courbes ci-dessus.

Lorsque la limite de solubilité est atteinte, les paramètres

Données numériques relatives

Teneur de l'addition o/o	Nature de l'addition	Manganèse				Fer				Cobalt			
		Point de Curie	Aimantation (*)	Para- mètres		Point de Curie	Aimantation	Para- mètres		Point de Curie	Aimantation	Para- mètres	
				a	c			a	c			a	c
0	600	0,01	3,43	5,75	600	0,01	3,43	5,75	600	0,01	3,43	5,75	
0,02													
0,5					580	10	3,43	5,75	575	0,9	3,43	5,75	
1,5					580	10	—	—					
2	550	3	3,45	5,78	575	20	3,44	5,75	560	2	3,45	5,78	
5					575	20	3,45	5,77					
7					570	50	3,45	5,78					
10	530	3	3,48	5,83	550	60	3,46	5,81	540	12	3,46	5,81	
14					540	60	3,46	5,83					
16					540	60	3,46	5,83	540	18	3,46	5,83	
20	530	3	3,48	5,83									

(*) Nous rappelons que l'unité d'aimantation est choisie arbitrairement (v)

II

aux diagrammes : FeS-Métal.

Nickel				Cuivre				Zinc				Antimoine			
Point de Curie	Aimantation	Paramètres		Point de Curie	Aimantation	Paramètres		Point de Curie	Aimantation	Paramètres		Point de Curie	Aimantation	Paramètres	
		a	c			a	c			a	c			a	c
600	0,01	3,43	5,75	600	0,01	3,43	5,75	600	0,01	3,43	5,75	600	0,01	3,43	5,75
575	0,1	3,43	5,75	575	1	3,43	5,75	575	0,5	3,43	5,75				
575	0,5	3,43	5,76	575	1	3,44	5,77	565	0,6	3,44	5,77	575	1	3,43	5,75
575	5,5	3,43	5,76	570	3	3,44	5,78	565	1	3,44	5,78				
555	17	3,44	5,77									565	15	3,44	5,77
550	22	—	—												
550	30	3,45	5,80	565	12	3,45	5,81	560	12	3,45	5,83	550	18	3,45	5,78
550	36	3,46	5,80	565	14	3,45	5,81	560	10	3,45	5,83	550	18	3,45	5,78

83).

83).

et le point de Curie restent invariables. Si l'élément d'addition est ferromagnétique, l'analyse thermomagnétique le décèle à l'état libre (Fe, Co). En tout cas, quand la teneur limite est légèrement dépassée, les diagrammes X révèlent la présence du métal libre. Pour un certain nombre de métaux : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sb, la zone de solubilité a été complètement explorée. Pour les autres (Ag, Cd, Pb, Bi) on s'est borné à déterminer la limite de solubilité.

Les tableaux III et IV donnent les résultats de nos essais.

TABLEAU IV

Nature de l'addition	Propriétés de la solution solide limite (type FeS)				
	Teneur en o/o de l'élément d'addition	Formules en atomes	Température du point de Curie	Paramètres en Å	
				a	c
Mn	11	6 FeS + Mn	530°	3,48	5,83
Fe	11	6 FeS + Fe	540°	3,46	5,83
Co	12	6 FeS + Co	540°	3,46	5,81
Ni	12	6 FeS + Ni	550°	3,46	5,80
Cu	12	6 FeS + Cu	565°	3,45	5,81
Zn	12	6 FeS + Zn	560°	3,45	5,83
Ag	42	3 FeS + Ag	575°	3,45	5,77
Cd	22	6 FeS + Cd	580°	3,46	5,78
Sb	8	18 FeS + Sb	550°	3,45	5,78
Pb	40	6 FeS + Pb	580°	3,45	5,81
Bi	13	18 FeS + Bi	580°	3,45	5,78

Dans la plupart des cas, la limite de solubilité correspond à la composition $6\text{FeS} + \text{X}$: il en est ainsi pour les métaux bivalents : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Cd, Pb. Présentent une limite différente l'argent monovalent ($3\text{FeS} + \text{Ag}$) et les deux trivalents (Sb, Bi) — ($18\text{FeS} + \text{Sb}$ — $18\text{FeS} + \text{Bi}$) semblables en cela à leur homologue l'arsenic ($18\text{FeS} + \text{As}$).

Bien d'autres éléments ont été mis en présence du sulfure ferreux dans les conditions ordinaires de mise en solution solide et n'ont provoqué aucune modification de propriété

du sulfure pur. C'est ainsi que n'ont pu être dissous les éléments suivants : Mg, Al, Si, Ca, Cr, Zr, Mo, Sn, Au, Hg. La grandeur du rayon ionique ne permet pas, *à priori*, de juger de la solubilité ou de l'insolubilité d'un métal.

VI. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'analyse thermomagnétique a permis, comme on vient de le voir, de distinguer nettement dans les diagrammes FeS — Métalloïde et FeS — Métal, deux types de solutions solides : les unes — type « FeS » — sont des ferromagnétiques faibles et présentent un point de Curie ; les autres — type « Pyrrhotine » — sont à l'état stable des ferromagnétiques forts, possèdent une transformation allotropique et peuvent exister à la température ordinaire en une forme trempée, paramagnétique.

Par contre, quelle que soit la nature de l'élément inséré quel que soit le type de solution solide et, pour les pyrrhotines quel que soit l'état (recuit ou trempé) il y a, comme l'avait observé Alsen, conservation du type cristallin B_8 . Les diagrammes X obtenus avec des chambres de diamètre 57 mm. 3 et le rayonnement du fer ($\lambda K_\alpha = 1,934 \text{ \AA}$) montraient cependant quelques particularités dans l'aspect et l'intensité de certaines raies. Nous avons confirmé cette impression en augmentant la sensibilité de nos déterminations par l'emploi de chambres de diamètre double 114 mm. 6 et un rayonnement de plus grande longueur d'onde, celui du chrome ($\lambda K_\alpha = 2,285 \text{ \AA}$). C'est ainsi que nous avons pu montrer que les interférences correspondant aux plans 100, c'est-à-dire à des plans parallèles à la base du prisme orthorhombique, sont dédoublées dans le cas des pyrrhotines ferromagnétiques, tandis qu'elles sont simples et floues pour les pyrrhotines trempées. Le sulfure pur présente une interférence unique et floue, ce dernier caractère s'atténue par

mise en solution solide de métal : à la limite de solubilité l'interférence toujours unique est devenue presque nette.

Cette modification qu'accusent, pour les pyrrhotines, les diagrammes X lors du passage d'un état à l'autre, est en bon accord avec les résultats d'une analyse dilatométrique. En effet, suivant l'axe cristallographique, la dilatation est régulière et ne signale la transformation allotropique que par un changement de coefficient de dilatation. Au contraire, suivant le plan magnétique, une forte anomalie positive révèle une modification profonde suivant la base du prisme. Ce sont précisément les interférences relatives à ces plans dont on voit l'allure varier par examen aux rayons X.

Hägg et Sùcksdorff (19) dans une étude cristallographique des pyrrhotines et troïlites naturelles et des pyrrhotines artificielles, ont établi que FeS pur n'a pas la maille caractéristique du type B_8 , mais présente une surstructure des atomes de fer, dont la cellule élémentaire a un volume 6 fois plus grand que la maille normale de FeS. Cette surstructure existerait également lorsque FeS est en équilibre avec du fer libre (sulfure ferreux technique) et disparaîtrait progressivement par addition du soufre, la disparition totale étant obtenue pour une teneur voisine de $\text{FeS} + 2 \text{ o/o S}$. Ces phénomènes ont été observés avec netteté sur des produits artificiels, préparés et homogénéisés dans le vide puis trempés de 650° . En calculant à partir des paramètres a et c obtenus sur ces produits trempés, la valeur du volume cristallin $\left(V = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2} \right)$ ces auteurs ont pu montrer que V constant jusqu'à FeS pur, s'abaissait lentement et continûment pour des teneurs croissantes en soufre jusqu'à la limite de solubilité ($\text{FeS} + 7,3 \text{ o/o S}$).

Nous n'avons pas retrouvé sur le diagramme le système complet de raies caractérisant la structure décrite par Hägg et Sùcksdorff, et nous ne pouvons ni infirmer ni confirmer ce point de vue. Mais nous sommes en plein accord avec ces

auteurs au sujet de la continuité du volume cristallin dans les états trempés. Nous avons en effet montré (voir $\text{FeS} - \text{S}$ et $\text{FeS} - \text{Fe}$) qu'il y avait continuité parfaite non seulement entre les états trempés des pyrrhotines, les solutions solides $\text{FeS} - \text{S}$ du type FeS et le sulfure pur, mais encore avec les solutions solides $\text{FeS} - \text{Fe}$.

Les études de ces deux auteurs avaient pour but la détermination du type de solution solide. Ils ont rejeté l'hypothèse d'une solution solide de substitution en établissant la variation de la densité en fonction de la teneur en soufre. Leur conclusion est que les solutions solides $\text{FeS} - \text{S}$ (du moins dans leur état trempé) se font par soustraction d'atomes de fer : un certain nombre de nœuds du réseau, place normale d'ions Fe , ne seraient pas occupés, le pourcentage de places vides augmentant avec la teneur en soufre (20 o/o environ à la limite de solubilité). Ce type de solution solide (Leerstellen) se retrouverait dans FeSe (20) et FeO (21). Cette hypothèse leur permet d'expliquer la présence d'une surstructure d'atomes de fer dans FeS et les solutions solides $\text{FeS} - \text{S}$ pauvres en soufre, en considérant que les places vides du réseau se garnissent progressivement pour des teneurs décroissantes en soufre. La question de la neutralité de l'édifice cristallin peut être résolue en concevant que certains ions Fe peuvent perdre un électron et passer de Fe^{++} à Fe^{+++} . Ceci expliquerait l'exaltation du ferromagnétisme de FeS par apparition progressive de Fe^{+++} , seul état du fer qui serait ferromagnétique. Une semblable explication ne peut s'appliquer aux solutions solides $\text{FeS} - \text{Métal}$, en particulier rendre compte de l'exaltation du ferromagnétisme.

Il est un fait difficilement interprétable selon les idées de Hägg : dans le type de solution solide par soustraction les atomes de soufre initiaux et les nouveaux atomes de soufre (ou de sélénium ou d'arsenic) jouent des rôles identiques. Comment expliquer dans ces conditions le facile départ des

atomes de soufre et qui plus est le départ du sélénium et de l'arsenic ?

Nous allons montrer que tous ces résultats peuvent s'interpréter en attribuant au réseau métallique et au réseau métalloïdique des rôles différents.

Quel que soit l'état sous lequel se présentent les pyrrhotines, quelle que soit l'addition, quelle que soit sa teneur, les diagrammes Debye-Sherrer ne subissent pas de grosses variations, même dans l'intensité des raies. Cette observation tendrait à montrer que les atomes de fer doués d'un fort pouvoir réflecteur occupent toujours sensiblement la même place et que leur répartition ne subit pas de grandes perturbations à la suite des modifications dans l'édifice métalloïdique. De même, on est amené à croire que les atomes métalliques entrant en solution se répartissent dans des plans déjà existants car ils ne modifient sensiblement pas l'intensité des raies préexistantes.

Le réseau métallique reste donc sensiblement identique à lui-même, quelles que soient les modifications que subit le sulfure ferreux.

On peut admettre que chaque type de solution solide est caractérisé par un arrangement légèrement différent des atomes métalloïdiques. Bragg (22) a montré en effet par l'étude des silicates, que la diversité apparente des formules existait en réalité un certain nombre de types structuraux, chacun d'eux étant caractérisé par un arrangement stable des atomes d'oxygène. Ces travaux ont permis à Wyart (23) de donner une théorie complète des zéolithes et plus récemment à Bénard (24) d'expliquer les réactions de substitution dans les spinelles.

La continuité observée entre les solutions solides $\text{FeS} - \text{Fe}$, le sulfure pur et la forme paramagnétique des pyrrhotines permet d'attribuer à toute cette série le même réseau d'atomes de soufre. On conçoit bien en effet que des atomes métalliques, puissent s'insérer dans le réseau du sulfure de fer en

modifiant légèrement ses propriétés : en particulier l'intensité d'aimantation augmente. Du reste cette hypothèse de l'insertion rend compte également de l'accroissement du volume cristallin.

Si dans la maille du sulfure de fer, quelques atomes de métalloïde s'insèrent, le réseau se déforme jusqu'à une certaine limite et c'est pourquoi il est donné d'observer des solutions solides FeS — Métalloïdes présentant un point de Curie. Lorsque les tensions créées par ces atomes ne sont plus compatibles avec la stabilité du réseau, les atomes de soufre changent de place et constituent ainsi un nouvel édifice. C'est cet édifice nouveau, formé grâce aux atomes métalloïdiques supplémentaires, stables à basse température, qui caractérise les pyrrhotines sous leur forme ferromagnétique. Une réorganisation à l'intérieur du réseau est de par nature brutale et explique bien l'apparition des pyrrhotines à la suite d'une discontinuité. Lors de la transformation allotropique, les atomes de soufre reprennent leur place initiale et reforment dans l'état paramagnétique des pyrrhotines le réseau du sulfure de fer.

Foex a déduit récemment de mesures magnétiques, que NiAs n'est pas un composé ionique, mais plutôt une combinaison formée d'atomes. Cette propriété serait peut-être caractéristique du type B_8 ; l'application de cette hypothèse à FeS et à ses solutions solides permettrait, semble-t-il, d'interpréter complètement les propriétés magnétiques, en particulier d'attribuer le ferromagnétisme, non pas à l'ion ferreux, mais à l'atome de fer.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1. WEISS. — *J. Phys.* [4], **4** (1905), 469 et 829.
 2. WEISS et KUNZ. — *J. de Phys.* [4], **4** (1905), 860.
 3. ZIEGLER. — *Thèse Zurich* (1915); *Mitt. phys. Ges. Zurich*, **17** (1915), 49.
 4. WEISS et FORRER. — *Ann. de Phys.*, **12** (1929), 279.
 5. CHEVENARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **172** (1921), 320.
 6. WEISS et FœX. — *Le Magnétisme*, Colin (1926).
 7. ALSEN. — *Geol. Förrer. Förhandl.* [47], **1** (1925), 31.
 8. EWALD HERMANN. — *Strukturbericht* (1913-1928).
 9. MICHEL et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 1913.
 10. FORRER. — *J. de Phys.* [7], **4** (1933), 109, 186, 427, 501.
 11. ALLEN, CRENSHAW, JOHNSTON, LARSEN. — *Am. J. Sci.*, **33** (1912), 205; *Z. anorg. Chem.*, **76** (1912), 240.
 12. DE RUDDER. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **47** (1930), 1225.
 13. ALLEN et LOMBARD. — *Am. J. Sc.*, **43** (1915), 175.
 14. HEMPEL et SHUBERT. — *Z. Elektrochemie*, **18** (1912), 729.
 15. MARCHAL (Mlle). — *Bull. Soc. Chim.* [4], **35** (1924), 13.
 16. ANDERSON et CHESLEY. — *Am. J. Sci.*, **25** (1933), 315.
 17. MICHEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **203** (1936), 1004.
 18. MICHEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 1066.
 19. HAGG et SUCKDORFF. — *Z. Phys. Chem.*, B **22** (1933), 444.
 20. HAGG et KINDSTROM. — *Z. Phys. Chem.*, B **22** (1933), 453.
 21. JETTE et FOOTE. — *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 29.
 22. BRAGG. — *Z. Krist.*, **74** (1936), 37.
 23. WYART. — *Thèse Paris* (1933).
 24. BENARD et CHAUDRON. — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 766.
-

APPENDICE

Le mécanisme de la mise en solution solide, exception faite pour les métaux, n'a pas encore fait l'objet d'études théoriques très poussées. A notre connaissance, il n'existe qu'une hypothèse originale, celle de Hägg⁽¹⁾, qui peut se résumer ainsi : soit (exemple cité par Hägg) une solution solide de soufre dans FeS : cet auteur admet que le soufre provoque le déplacement de certains atomes de fer et crée ainsi des vides dans le réseau. Cette conception va à l'encontre de nos idées habituelles. Bien que Hägg n'apporte aucune preuve formelle de cet arrangement, il faut reconnaître que son interprétation est dans bien des cas assez satisfaisante, en bon accord en particulier, avec certaines théories du ferromagnétisme.

Nous pensons pouvoir systématiser l'ensemble de nos résultats en appliquant aux oxydes et sulfures les théories des solutions solides intermétalliques ne faisant intervenir que les mécanismes d'insertion et de substitution.

1° Protoxyde de fer dans le fer. Considérons le cas simple d'un oxyde comme FeO qui est légèrement soluble dans le fer à l'état solide, solubilité qui va jusqu'à 1 o/o au voisinage du point de fusion. Nous concevons cette solution comme une insertion d'oxygène dans le réseau du fer, car on ne peut admettre la substitution d'un atome de fer par un groupe FeO. Dans ce cas, d'ailleurs, il ne peut être question d'appliquer le mécanisme de Hägg.

2° Sesquioxyde rhomboédrique dans la magnétite et magnétite dans le sesquioxyde rhomboédrique. On peut imaginer que ces solutions solides de très faible étendue prennent naissance à la suite d'un simple échange par substitution d'ions ferreux ou d'ions ferriques.

3° Magnétites substituées. a) Les recherches récentes de Bénard et Chaudron montrent que la formation de ferrites

(1) HÆGG. *Z. phys. Chem.*, B 22 (1933), 444 et 453.

mixtes $(1 - x)\text{Fe}^3\text{O}^4$, $x\text{Fe}^2\text{O}^3$, MO revient à un échange par substitution des ions divalents. Ex. : Fe'' peut être remplacé par Co'' ou Mn'' .

b) L'oxydation de ces magnétites substituées donnent les sesquioxydes cubiques stabilisés. On peut admettre comme pour le sesquioxyde cubique pur que l'oxygène est simplement placé en insertion.

Ce raisonnement peut être étendu aux sesquioxydes cubiques stabilisés par les ferrites de sodium ou de potassium. Les ions sodium ou potassium remplacent les ions ferreux.

4° Le sesquioxyde cubique serait, à notre avis, de la magnétite contenant en insertion, des atomes d'oxygène. Nos arguments sont :

- La dissociation facile en magnétite et oxygène.
- L'impossibilité de dissoudre de la magnétite.

5° Les solutions solides des métaux dans le sulfure de fer (solutions solides du type FeS) ne peuvent être dues qu'à une insertion.

Dans le cas des pyrrhotines, l'hypothèse de Hägg ne permet pas de comprendre la formation des pyrrhotines spéciales. Soit une pyrrhotine au sélénium. La migration d'un atome de fer hors du réseau conduit à la formation d'une nouvelle phase : ce composé nouveau n'a jamais été décelé par les diagrammes X.

Les deux formes des pyrrhotines (pyrrhotine trempée et pyrrhotine recuite) prennent naissance par insertion d'atomes de soufre, le réseau du fer restant sensiblement invariable. Ces deux formes diffèrent par une répartition légèrement différente des atomes de soufre.

Ce mécanisme d'insertion analogue à celui de certaines solutions solides intermétalliques, semble en accord avec des observations récentes de Foëx ; cet auteur a établi que NiAs était formé, non pas d'ions, mais d'atomes. Dans ce composé, et peut-être dans les corps appartenant au type B_8 , la liaison serait du même genre que celle qui unit les différents atomes d'un métal.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

A. Nous avons précisé les caractères des anomalies que présente la courbe thermomagnétique d'un oxyde ferromagnétique lorsqu'on l'aimante pour la première fois. Dans le cas général, on observe au chauffage une anomalie d'aimantation et après refroidissement, une aimantation rémanente importante.

Nous avons démontré que le facteur principal est la dureté magnétique du corps considéré. Celle-ci varie pour un même corps avec les traitements thermiques.

Les conditions de désaimantation à chaud varient en fonction de la dureté donc également avec les traitements thermiques ; la désaimantation peut se produire par chauffage en l'absence de champ environ à 50° au-dessous du point de Curie (sesquioxyde de fer rhomboédrique recuit à 700°).

L'allure de la courbe thermomagnétique d'un cristal ferromagnétique non cubique varie avec l'orientation du cristal par rapport au champ, car la dureté magnétique prend des valeurs différentes selon la direction cristallographique considérée.

Le recuit à haute température stabilise en quelque sorte, les propriétés magnétiques des oxydes qui ne donnent plus d'anomalie ; d'autre part, l'affinité chimique diminue.

La courbe thermomagnétique est modifiée par la cristallisation. Dans le cas d'une cristallisation brutale, on observe une brusque augmentation de l'aimantation. Les corps amorphes ne sont pas ferromagnétiques : ils n'acquièrent cette propriété qu'en cristallisant. Ce phénomène a été

observé dans le cas du sulfate ferreux et du sesquioxyde de fer rhomboédrique. La cristallisation lente a été étudiée sur le ferrite de nickel, la magnétite et le sesquioxyde cubique. On peut conclure que la courbe thermomagnétique normale n'est obtenue qu'après recuit à aussi haute température que possible.

B. La variation des propriétés des oxydes de fer suivant leur mode de préparation est imputable principalement à la formation de solutions solides. Il suffit pour interpréter complètement les différents phénomènes de faire intervenir des oxydes déjà connus : la magnétite et les deux formes du sesquioxyde.

Le sesquioxyde de fer cubique est instable : à l'air il se transforme à basse température en la variété rhomboédrique. Nous avons vérifié à nouveau que sous vide il peut se dissocier en magnétite et oxygène.

La mise en solution solide de ferrites modifie profondément ses propriétés, en particulier sa stabilité. Ainsi stabilisé le sesquioxyde cubique présente un véritable point de Curie.

La température de cette anomalie magnétique varie avec la teneur en addition. Par extrapolation, la température du point de Curie du sesquioxyde cubique pur a été trouvée voisine de 675° : les deux variétés du sesquioxyde de fer ont donc sensiblement même point de Curie.

De certains oxydes stabilisés on peut retirer une partie du ferrite stabilisant sans que ni le point de Curie, ni le paramètre cristallin ne varient. Ce n'est qu'après un recuit que l'oxyde reprend des propriétés normales. On saisit ici une relation remarquable entre les distances interatomiques et le ferromagnétisme.

La tension d'oxygène du sesquioxyde cubique diminue progressivement par mise en solution solide.

L'oxyde cubique stabilisé apparaît également lors de la destruction thermique de certains ferrites instables.

C. Les solutions solides du sulfure ferreux appartiennent à deux types différents : les unes — type FeS — sont des ferromagnétiques faibles et possèdent un point de Curie ; les autres — type pyrrhotine — sont des ferromagnétiques forts et présentent une transformation allotropique sans changement de diagramme Debye-Sherrer.

Quelle que soit la nature de l'addition, quelle que soit sa teneur, quel que soit l'état, recuit ou trempé, le diagramme Debye-Sherrer reste inchangé.

Le type FeS couvre à lui seul le domaine de solubilité des métaux dans FeS. Dans le cas des métalloïdes, le type pyrrhotine fait suite à une zone très étroite occupé par le type FeS. Nous avons réussi à préparer des Pyrrhotines spéciales dans lesquelles l'élément d'addition a des propriétés voisines de celles du Soufre.

Le type cristallin du sulfure de fer paraît tout particulièrement apte à former des solutions solides avec un excès d'élément constituant.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La théorie du ferromagnétisme de Forrer.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 Juillet 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

